



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112028126 A

(43)申请公布日 2020.12.04

(21)申请号 201910474804.8

(22)申请日 2019.06.03

(71)申请人 湖南杉杉能源科技股份有限公司

地址 410205 湖南省长沙市长沙高新开发
区麓谷麓天路17-8

(72)发明人 苏松 李哲 蒋玲 刘仲书
别晓非

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务
所(普通合伙) 43213

代理人 魏龙霞

(51)Int.Cl.

C01G 49/00(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

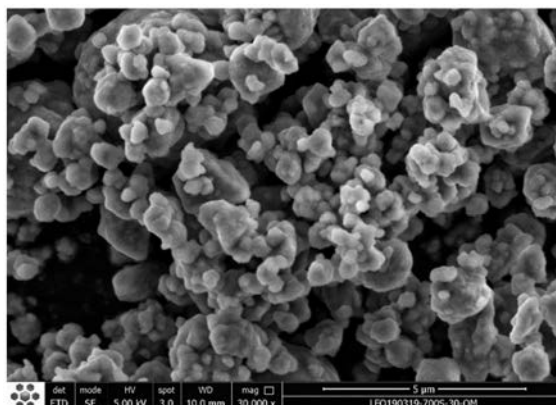
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

一种小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法,包括以下步骤:(1)将草酸亚铁和锂源溶于溶剂中并混合均匀,干燥,得到粉状混合料;(2)将所述粉状混合料在氧气气氛中烧结,随炉冷却,粉碎,过筛,得到D50为0.8-2.6 μm 的小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 。本发明制备的 Li_5FeO_4 粒径在0.8-2.6 μm 之间,粒径分布更均匀,结晶质量更好,纯度更高;利用该方法制备的粒度范围内的 Li_5FeO_4 ,锂离子扩散的距离短,倍率性能好, Li_5FeO_4 材料无明显团聚现象, Li_5FeO_4 与其它正极材料混料均匀,彼此充分接触,锂离子能最大程度从材料中脱出,显著提高锂离子电池首次效率和能量密度。



1. 一种小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将草酸亚铁和锂源溶于溶剂中并混合均匀,干燥,得到粉状混合料;

(2) 将所述粉状混合料在氧气气氛中烧结,随炉冷却,粉碎,过筛,得到D50为0.8-2.6 μm 的小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,草酸亚铁的制备方法为:在亚铁盐水溶液中加入还原剂搅拌均匀,备用;在含草酸根离子的溶液中加入助溶剂,搅拌均匀后滴加到含有还原剂的亚铁盐水溶液中,搅拌分散后超声处理,然后静置、过滤、洗涤、烘干,制备得到D50在2.5 μm 以下的草酸亚铁。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述亚铁盐水溶液中亚铁离子浓度为0.56g/L~140g/L;所述草酸根离子浓度为0.88g/L~220g/L;所述草酸根离子和亚铁离子的摩尔比为1:1。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述助溶剂选自正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、甲醇、丙醇和乙醇中的一种或几种;所述还原剂为抗坏血酸;所述还原剂的用量占亚铁盐摩尔百分比为0.1%~12%。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,草酸亚铁的Fe元素和锂源中Li元素的摩尔比为1:(5~6);锂源为碳酸锂或氢氧化锂;溶剂选自去离子水、无水乙醇和异丙醇中的一种。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,烧结是指先在450~550 $^{\circ}\text{C}$ 下预烧5~10h,再经600~950 $^{\circ}\text{C}$ 高温烧结10~40h,升温速率1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氧气流量为2~6 m^3/h 。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,粉碎过程采用行星式球磨机进行球磨,球磨过程中加入无水乙醇,固液比为(2~6):10;球磨介质为氧化锆球,球料比为1:(2~4),公转速度为100~300rpm,自转速度为300~550rpm;球磨的时间为2h~10h,球磨过程中浆料温度控制在20 $^{\circ}\text{C}$ ~70 $^{\circ}\text{C}$ 。

8. 如权利要求1~7任一项所述的制备方法,其特征在于,制备得到的补锂添加剂 Li_5FeO_4 的D50为0.8-2 μm 。

9. 如权利要求8所述的制备方法,其特征在于,制备得到的补锂添加剂 Li_5FeO_4 的D50为0.8-1 μm ;比表面积为0.5~1.7 m^2/g ,半峰宽为0.1~0.13,晶粒平均尺寸在100~130nm。

10. 一种如权利要求1~9任一项所述的制备方法制备所得的小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 在锂离子电池材料中的应用。

一种小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种小粒径锂离子电池正极材料补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池在首周充电过程,负极表面形成固体电解质膜(SEI膜),这会消耗了正极中的活性锂,导致锂离子电池的首次比容量损失(Initial Capacity Loss, ICL)。目前使用最广泛的石墨负极的不可逆容量损失可达10%,而对于具有高比容量的硅基和锡基负极,不可逆容量损失甚至高达30%以上,这大大降低了锂离子电池的能量密度。因此,通常通过补锂的方法补偿锂离子电池的不可逆容量损失,恢复正极的容量,且补锂有望短期内在商业上得到应用。

[0003] 目前,补锂方法分为正极补锂和负极补锂。其中,负极补锂是最常用的,如锂粉补锂和锂箔补锂,但是由于金属锂是高反应活性的碱金属,它会与水剧烈反应,对环境的要求十分高,这就使得这两种负极补锂工艺都要投入大量资金来改造生产线和补锂设备。而正极补锂可以很好的避免上述问题,典型的正极补锂工艺是在正极匀浆的过程中,向其中添加少量的高容量补锂添加剂,在充电的过程中,多余的Li元素从这些高容量正极材料脱出,嵌入到负极中补充首次充放电的不可逆容量。目前最常见的正极补锂添加剂有 Li_2NiO_2 、 Li_5FeO_4 、 Li_2MnO_3 、 Li_6CoO_4 、 Li_6MnO_4 、 Li_5ReO_6 、Co和锂盐的纳米复合物(如 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Co}$ 、 LiF/Co 和 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}$)等,其中, Li_5FeO_4 是一种非常理想的锂离子正极材料补锂添加剂,其理论上每摩尔的 Li_5FeO_4 可以提供5个 Li^+ ,比容量可高达867mAh/g,通过在传统的正极材料中混入一定量 Li_5FeO_4 ,可以显著的提高锂离子电池首次效率和能量密度。但是,现有技术中在制备的 Li_5FeO_4 的粒径不合适,也很难真正的保证锂离子电池的电化学性能。

[0004] 如申请号201710824310.9的发明申请中公开了将铁盐和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于有机溶剂制得纳米 Fe_2O_3 ,然后与氢氧化锂高温固相反应烧结得到微米级 Li_5FeO_4 ,粒径小于 $10\mu\text{m}$;María Valeria Blanco等(María Valeria Blanco, Katja Kohopää, Irina Snigireva, Chemical Engineering Journal 354 (2018) 370-377)以 Li_2O 和 Fe_3O_4 为原料,在 800°C ,氮气保护条件下获得颗粒大小为20微米的 Li_5FeO_4 材料。由于大颗粒堆积中无小颗粒填充,空隙率较大,材料的振实密度较低,进而导致这种 Li_5FeO_4 补锂剂能量密度较低,此外粒径较大可能造成在全电池卷绕或叠片过程中,正极片对隔膜刺穿,形成安全隐患;而且采用大粒径、熔点高的原料合成的 Li_5FeO_4 ,首次充电容量越低,对正极材料补锂效果差。申请号201611231763.2的发明申请中提到将Fe无机盐与碳气凝胶在高温下反应得到纳米级碳气凝胶/ Fe_2O_3 材料,再和氢氧化锂高温反应合成纳米级碳气凝胶/ Li_5FeO_4 复合材料。虽然制得包含 Li_5FeO_4 的纳米级材料,但是其采用的是碳包覆,最终得到的是核壳结构;制备过程复杂,成本高,难以实现大规模工业化生产;并且纳米级的 Li_5FeO_4 用作补锂添加剂,粒径太小,表面能高,粒径易团聚,混料不均匀,表面易发生副反应,最终影响电池的性能。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种合适粒径的锂离子电池正极材料补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0007] 一种小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将草酸亚铁和锂源溶于溶剂中并混合均匀,干燥,得到粉状混合料;

[0009] (2) 将所述粉状混合料在氧气气氛中烧结,随炉冷却,粉碎,过筛,得到D50粒径为0.8-2.6 μm 的小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 。

[0010] 本发明的制备方法过程中,采用草酸亚铁作为原料,一方面,草酸亚铁分解过程中会放出二氧化碳气体,可以抑制颗粒团聚和晶粒生长;另一方面使用草酸亚铁作为前驱体可以保证合成的 Li_5FeO_4 结晶度高。

[0011] 本发明的制备方法制备的补锂添加剂 Li_5FeO_4 的粒径为0.8-2.6 μm ,在此粒度范围内的 Li_5FeO_4 材料粒径小,锂离子扩散的距离短,倍率性能好,相对内阻小,自极化小,安全性高, Li_5FeO_4 材料无明显团聚现象, Li_5FeO_4 与其它正极材料混料均匀,彼此充分接触,锂离子能最大程度从材料中脱出,显著提高锂离子电池首次效率和能量密度。而且,本申请的发明人通过研究发现,将其粒径控制在本申请的范围内会使得最终电池的容量和首次效率较高,若超出此范围, Li_5FeO_4 材料的粒径较大,大颗粒堆积中无小颗粒填充,空隙率较大,材料的振实密度较低,锂离子扩散的距离短,进而降低了锂离子电池首次效率和能量密度;若小于此范围, Li_5FeO_4 材料的粒径较小,表面能高,粒子易团聚,与其它正极材料混料不均匀,表面易发生副反应,同样会降低最终电池的容量、首次充放电效率。

[0012] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(1)中,在亚铁盐水溶液中加入还原剂搅拌均匀,备用;在含草酸根离子的溶液中加入助溶剂,搅拌均匀后滴加到添加有还原剂的亚铁盐水溶液中,使混合后浆液的pH值在一定范围内,搅拌分散后超声处理,然后静置、过滤、洗涤、烘干,制备得到D50在2.5 μm 以下的草酸亚铁。

[0013] 上述的制备方法,优选的,所述亚铁盐水溶液中亚铁离子浓度为0.56g/L~140g/L;所述草酸根离子浓度为0.88g/L~220g/L;所述草酸根离子和亚铁离子的摩尔比为1:1,所述草酸盐溶液滴加到亚铁盐溶液使混合后浆液的pH值为2-6,进一步优选为3-4。超声处理频率为15-22Hz,处理时间为10~30分钟,所述烘干温度为60-100 $^{\circ}\text{C}$

[0014] 上述的制备方法,优选的,所述助溶剂选自正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、甲醇、丙醇和乙醇中的一种或几种;所述还原剂为抗坏血酸;所述还原剂的用量占亚铁盐摩尔百分比为0.1%~12%。

[0015] 采用该方法制备草酸亚铁时,通过控制草酸盐溶液滴加速度(在30min-50min内滴完),并使混合后浆液的pH值在一定范围内(pH值为2-6),从而可以控制生成的草酸亚铁颗粒的形状和大小,使制备得到的颗粒粒径较小且颗粒大小均匀,颗粒形状规则,草酸亚铁纯度高,三价铁含量低且具有单一正交晶型的草酸亚铁,保证在制备补锂剂过程中混料更加均匀,反应更加充分,得到的草酸亚铁制备的补锂剂产物的颗粒粒径小,颗粒大小均一,补锂效果优异。

[0016] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(1)中,草酸亚铁的Fe元素和锂源中Li元素的摩尔比为1:(5~6)。

[0017] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(1)中,锂源为碳酸锂或氢氧化锂;溶剂选自去离子水、无水乙醇和异丙醇中的一种。

[0018] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(2)中,烧结是指先在450~550℃预烧5~10h,再经600~950℃高温烧结10~40h,升温速率1~10℃/min,氧气流量为2~6m³/h。

[0019] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(2)中,粉碎过程采用行星式球磨机进行球磨,球磨过程中加入无水乙醇;球磨介质为氧化锆球,固液比为(2~6):10;球磨介质为氧化锆球,球料比为1:2~4,公转速度为100~300rpm,自转速度为300~550rpm;球磨的时间为2h~10h,浆料温度控制在20℃~70℃。

[0020] 上述的制备方法,优选的,制备得到的补锂添加剂Li₅FeO₄的D50粒径为0.8~2μm。

[0021] 上述的制备方法,优选的,制备得到的补锂添加剂Li₅FeO₄的D50粒径为0.8~1μm;比表面积为0.5~1.7m²/g,半峰宽为0.1~0.13(弧度°),晶粒平均尺寸在100~130nm。

[0022] 作为一个总的发明构思,本发明还提供一种上述的制备方法制备所得的小粒径补锂添加剂Li₅FeO₄在锂离子电池材料中的应用。

[0023] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0024] (1) 本发明的制备方法制备的Li₅FeO₄粒径在0.8~2.6μm之间,粒径分布更均匀,结晶质量更好,纯度更高;利用该方法制备的粒度范围内的Li₅FeO₄,锂离子扩散的距离短,倍率性能好,Li₅FeO₄材料无明显团聚现象,Li₅FeO₄与其它正极材料混料均匀,彼此充分接触,锂离子能最大程度从材料中脱出,显著提高锂离子电池首次效率和能量密度。

[0025] (2) 本发明选用行星式球磨机对Li₅FeO₄粉碎,设备性能稳定、操作简便,具有很高的生产效率,易于产业化、可人为设置在任意方位定点运行,使粉碎的Li₅FeO₄更加匀细,并能解决物料的沉底和粘罐问题;可以与正极材料有效混合,从而保证不同批次产品的质量稳定。

[0026] (3) 本发明采用草酸亚铁作为原料制备得到的小粒径补锂添加剂Li₅FeO₄,应用于正极材料中,容量高,首次效率低,使正极中能脱出更多的活性锂且返回正极的锂离子更少;此外粒径小,比表面积大,有利于与其它正极材料如钴酸锂、磷酸铁锂、NMC材料的充分接触,提高其电导率,充分发挥其补锂性能,从而大大提升锂电的首次效率和循环性能。

[0027] (4) 本发明制备草酸亚铁前驱体的工艺简单,能耗少,原材料廉价易得,而且制得的草酸亚铁粒径小于4μm,粒度分布均匀,具有良好的经济效益和环境效益。

附图说明

[0028] 图1为本发明实施例1制备得到的草酸亚铁的电镜图;

[0029] 图2为本发明实施例1制备得到的Li₅FeO₄的电镜图;

[0030] 图3为本发明实施例1制备得到的Li₅FeO₄的粉末衍射(XRD)曲线图;

[0031] 图4为本发明实施例1制备得到的锂离子电池的首次充放电曲线图;

[0032] 图5为本发明实施例1制备得到的锂离子电池的循环曲线图。

具体实施方式

[0033] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本文发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0034] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0035] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0036] 实施例1:

[0037] 一种本发明的小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法,步骤如下:

[0038] (1) 草酸亚铁制备:在亚铁离子浓度为25g/L的硫酸亚铁水溶液中加入抗坏血酸,其中,抗坏血酸与亚铁离子的摩尔比为1:300,搅拌2h备用;在草酸浓度为48g/L的水溶液中加入乙醇,乙醇与草酸溶液的体积比为2:1,搅拌均匀,滴加到上述混有抗坏血酸的硫酸亚铁溶液中,滴加50min,使混合后浆液的pH值为3,在70℃下搅拌分散后超声分散,超声处理频率为15Hz,处理时间为12min;然后静置至沉淀完全,回收上层清液,所得沉淀即为草酸亚铁,然后进行过滤,沉淀物用蒸馏水洗涤4次,在120℃下干燥,得到淡黄色的 $D_{50}=0.584\mu\text{m}$ 且颗粒大小均匀的草酸亚铁;

[0039] (2) 配料:按照 $\text{Li}:\text{Fe}=5:1$ 的摩尔比将步骤(1)制备的草酸亚铁和氢氧化锂混合得到混合料,并加入无水乙醇,无水乙醇与混合料重量之比为5:1,放入尼龙罐中,在球磨机上混合3h后,喷雾干燥,得到粉状混合料;

[0040] (3) 烧结:将步骤(2)得到的粉状混合料放入管式炉中,在氧气气氛下(氧气流量为 $3\text{m}^3/\text{h}$),以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至450℃预烧5h,再以相同的升温速率升温至700℃烧结15h,然后随炉自然降温至室温,得到补锂添加剂 Li_5FeO_4 ;

[0041] (4) 造粒处理:采用行星式球磨机装置对补锂添加剂 Li_5FeO_4 进行造粒处理,将烧结后得到的添加剂 Li_5FeO_4 置于全方位行星式球磨机的真空球磨罐中,加入无水乙醇,调节固液比为3:10,使用直径为2mm、5mm和8mm的氧化铝作为研磨介质,大中小球比例为2:5:3,球料比为3:1,公转速度为250rpm,自转速度为500rpm,持续研磨2h,浆料温度35℃,收集浆料,放入到真空干燥箱120℃干燥5h,然后再过50目尼龙筛网,即得到小粒径正极材料补锂添加剂 Li_5FeO_4 。

[0042] 对实施例1制备得到的草酸亚铁和 Li_5FeO_4 进行电镜测试,分别如图1和2所示,从两图中可以看出,草酸亚铁和 Li_5FeO_4 的结晶颗粒大小均一,颗粒粒径分布均匀,形貌规则(类球型),形貌一致性好,大部分颗粒的直径在0.2-1微米之间。对实施例1得到的 Li_5FeO_4 进行XRD测试,对照XRD标准卡,从图3中可以看出,制备得到 Li_5FeO_4 材料晶型完好,且没有其它杂质,其 D_{50} 为 $0.825\mu\text{m}$ 、比表面积为 $1.63\text{m}^2/\text{g}$,半峰宽0.115,其晶粒平均尺寸105.4nm。

[0043] 将实施例1所制得的小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 按下述方法制成电极片,并进行电化学测试:

[0044] 将本实施例制备得到的小粒径 Li_5FeO_4 与正极材料 LiCoO_2 按照7:100的重量比混合,在进行正极材料配料时, Li_5FeO_4 和 LiCoO_2 的混合物(LCO-LFO):导电炭黑(SP):聚偏氟乙烯(PVDF)=90:5:5的重量比进行混合,负极活性物质为石墨,电解液为 $1.2\text{mol/L LiPF}_6/\text{EC-DMC}(1:1)$,聚丙烯微孔薄膜为隔膜。电池制作的具体工艺包括:配料、匀浆、涂布、对辊、极耳焊接、卷绕、顶封、注液,化成,冲片制成极片,正极片与负极片组装成软包电池。

[0045] 将实施例1所组装的软包电池,进行电化学充放电测试,使用蓝电电池测试系统,

电压范围为3.0~4.5V,0.1C/0.1C进行充放电,记录其首次充放电效率和循环41次后的容量保持率。其首次充电比容量为200.6mAh/g,首次放电比容量为186.5mAh/g,首次充放电效率为92.97%,41次循环后的放电比容量为163.82mAh/g,容量保持率达到了87.84%。

[0046] 将实施例1加入 Li_5FeO_4 得到的LC0电池(以LF0-LC0表示)与不加 Li_5FeO_4 组装得到的LC0电池(以LC0表示)进行电性能测试,比较首次放电比容量和循环41次后容量保持率,具体见图4和图5,从图4和图5中可以看出,加入补锂添加剂 Li_5FeO_4 得到的电池相对于不加 Li_5FeO_4 得到的电池,其首次充电比容量和放电比容量分别提高了10mAh/g和12mAh/g左右,其循环41次后容量保持率提高了5%左右。

[0047] 实施例2:

[0048] 一种本发明的小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法,步骤如下:

[0049] (1) 草酸亚铁制备:在亚铁离子浓度为42g/L的硫酸亚铁水溶液中加入抗坏血酸,抗坏血酸与亚铁离子的摩尔比为1:400,搅拌4h备用;在草酸浓度为86g/L的水溶液中加入丙醇,丙醇与草酸溶液的体积比为2:1,搅拌均匀后滴加到上述混有抗坏血酸的硫酸亚铁溶液中,滴加30min,使混合后浆液的pH值为3.5,在90℃下搅拌分散后超声分散,超声处理频率为15Hz,处理时间为12分钟;静置至沉淀完全后,回收上层清液,所得沉淀即为草酸亚铁,然后进行过滤,沉淀物用蒸馏水洗涤4次,在120℃下干燥,得到淡黄色的 $D_{50}=1.318\mu\text{m}$,且颗粒大小均匀的草酸亚铁;

[0050] (2) 配料:按照 $\text{Li}:\text{Fe}=5.5:1$ 的摩尔比将步骤(1)合成的草酸亚铁和碳酸锂混合得到混合料,并加入无水乙醇,无水乙醇与混合物重量比为3:1,放入尼龙罐中,在球磨机上混合3小时后,喷雾干燥,得到粉状混合料;

[0051] (3) 烧结:将步骤(2)得到的混合料放入管式炉中,在氧气气氛下(流量为 $3\text{m}^3/\text{h}$),以5℃/min的速率升温至550℃预烧10小时,再以相同的升温速率升温至850℃烧结10小时,然后随炉自然降温至室温,得到锂离子正极材料补锂添加剂 Li_5FeO_4 ;

[0052] (4) 整粒处理:采用全方位行星式球磨机装置对补锂添加剂 Li_5FeO_4 进行整粒处理,将烧结后得到的添加剂 Li_5FeO_4 置于全方位行星式球磨机的真空球磨罐中,加入无水乙醇,调节固液重量比为3:10,使用直径为2mm、5mm和8mm的氧化锆作为研磨介质,大中小球比例为2:5:3,球料比为3:1,公转速度300rpm,自转速度为400rpm,持续研磨2小时,浆料温度25℃,收集浆料,放入到真空干燥箱120℃干燥5小时,然后再过200目尼龙筛网,即得到小粒径锂离子正极材料补锂添加剂 Li_5FeO_4 ,其 $D_{50}=1.616\mu\text{m}$ 、比表面积为 $0.98\text{m}^2/\text{g}$,半峰宽0.120,其晶粒平均尺寸110.6nm。

[0053] 将实施例2所制得的补锂添加剂 Li_5FeO_4 按实施例1的方法制成电极,组装成锂离子电池,按上述测试制度进行电化学测试,首次充电比容量为199.1mAh/g,首次放电比容量为181.9mAh/g,首次充放电效率为91.36%,41次循环后的放电比容量为156.89mAh/g,容量保持率达到了86.25%。

[0054] 实施例3:

[0055] 一种本发明的小粒径补锂添加剂 Li_5FeO_4 的制备方法,步骤如下:

[0056] (1) 草酸亚铁制备:在亚铁离子浓度为75g/L的硫酸亚铁水溶液中加入抗坏血酸,抗坏血酸与亚铁离子的摩尔比为1:450,搅拌4h,在草酸浓度为125g/L的水溶液中加入甲醇,甲醇与草酸溶液的体积比为2:1,搅拌均匀后滴加到上述混有抗坏血酸的硫酸亚铁溶液

中,滴加40min,使混合后浆液的pH值为2,在60℃下搅拌分散后超声分散超声处理频率为15Hz,处理时间为12分钟;静置至沉淀完全后,回收上层清液,所得沉淀即为草酸亚铁,然后进行过滤,沉淀物用蒸馏水洗涤4次,在120℃下干燥,得到淡黄色的D50=2.427微米,且颗粒大小均匀的草酸亚铁;

[0057] (2) 配料:按照Li:Fe=6:1的摩尔比将上述合成的草酸亚铁和碳酸锂混合得到混合料,并加入无水乙醇,无水乙醇与混合物重量之比为4:1,放入尼龙罐中,在球磨机上混合3小时后,喷雾干燥,得到粉状混合料;

[0058] (3) 烧结:将步骤(2)得到的混合料放入管式炉中,在氧气气氛下(流量为3m³/h),以5℃/min的速率升温至500℃预烧7小时,再以相同的升温速率升温至900℃烧结30小时,然后随炉自然降温至室温,得到锂离子正极材料补锂添加剂Li₅FeO₄;

[0059] (4) 整粒处理:采用全方位行星式球磨机装置对补锂添加剂Li₅FeO₄进行整粒处理,将烧结后得到的添加剂Li₅FeO₄置于全方位行星式球磨机的聚氨酯材质真空球磨罐中,加入无水乙醇,固液重量比为3:10,使用直径为2mm、5mm和8mm的氧化锆作为研磨介质,大中小球比例为2:5:3,球料比为3:1,公转速度250rpm,自转速度为350rpm,持续研磨2小时,浆料温度25℃,收集浆料,放入到真空干燥箱120℃干燥5小时,然后再过200目尼龙筛网,即可得到小粒径离子正极材料补锂添加剂Li₅FeO₄,D50为2.582μm、比表面积0.72m²/g,半峰宽0.118,其晶粒平均尺寸108.5nm。

[0060] 将实施例3所制得的补锂添加剂Li₅FeO₄按实施例1的方法制成电极,组装成锂离子电池,按上述测试制度进行电化学测试,首次充电比容量为198.8mAh/g,首次放电比容量为180.61mAh/g,首次充放电效率为90.85%,41次循环后的放电比容量为154.65mAh/g,容量保持率达到了85.63%。

[0061] 对比例1:

[0062] 按照申请号201710824310.9实施例4中的制备方法制备得到直径为4μm、比表面积0.66m²/g,半峰宽0.136,晶粒平均尺寸136.955nm的锂离子正极材料补锂添加剂Li₅FeO₄。

[0063] 将所制得的补锂添加剂Li₅FeO₄按实施例1的方法制成电极,组装成锂离子电池,按上述测试制度进行电化学测试,首次充电比容量为195.3mAh/g,首次放电比容量为172.59mAh/g,首次充放电效率为88.37%,41次循环后的放电比容量为144.39mAh/g,容量保持率达到了83.66%。

[0064] 对比例2:

[0065] 将D50为0.373μm、比表面积在3.85m²/g,半峰宽0.118,晶粒平均尺寸101.185nm的锂离子正极材料补锂添加剂Li₅FeO₄按实施例1的方法制成电极,组装成锂离子电池,进行电化学测试,首次充电比容量为195.1mAh/g,首次放电比容量为170.55mAh/g,首次充放电效率为87.42%,41次循环后的放电比容量为137.11mAh/g,容量保持率达到了80.39%。

[0066] 对比例3:

[0067] 采用传统的直接沉淀法制备草酸亚铁,该方法为:将9g硫酸亚铁与45mL蒸馏水混合配制硫酸亚铁溶液,加入3mL浓度为2mol/L的硫酸使该溶液酸化,并加热溶解;再向该混合溶液中加入60mL浓度为1mol/L的草酸溶液,将溶液加热至沸腾,不断搅拌,有黄色沉淀析出,静置,过滤出上清液,洗涤后烘干,得到的草酸亚铁颗粒D50=23.941μm,颗粒大小不均匀,形貌不规整。

[0068] 再按照实施例1的方法制备锂离子正极材料补锂添加剂 Li_5FeO_4 , Li_5FeO_4 的D50为 $35.866\mu\text{m}$ 、比表面积为 $0.43\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0069] 将所制得的补锂添加剂 Li_5FeO_4 按实施例1的方法制成电极, 组装成锂离子电池, 按上述测试制度进行电化学测试, 首次充电比容量为 187.4mAh/g , 首次放电比容量为 154.96mAh/g , 首次充放电效率为 82.69% , 41次循环后的放电比容量为 105.73mAh/g , 容量保持率达到了 68.23% 。

[0070] 实施例1-3和对比例1-3得到的电池的电性能比较结果如表1。

[0071] 表1电池的电性能数据

[0072]

	首次充放电效率(%)	41次循环后容量保持率(%)
实施例1	92.97	87.84
实施例2	91.36	86.25
实施例3	90.85	85.63
对比例1	88.37	83.66
对比例2	87.42	80.39
对比例3	82.69	68.23

[0073] 从表1中可以看出, 本发明制备的小粒径 Li_5FeO_4 作为添加剂应用在锂离子电池中, 电池的首次充放电效率和41次循环后容量保持率均高于对比例1-3, 说明本发明制备得到的 Li_5FeO_4 粒径范围在 $0.8\text{--}2.6\mu\text{m}$ 内, 能够更好的与其它正极材料混料均匀, 彼此充分接触, 锂离子能够最大程度从材料脱出, 显著提高锂离子电池首次效率和能量密度; 超过或者小于此范围得到的电池性能均不佳。并且最优选的 $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{D50}=0.825\mu\text{m}$ 、比表面积为 $1.63\text{m}^2/\text{g}$, 得到的电池首次充放电效率达到了 92.97% , 41次循环后容量保持率达到了 87.84% 。

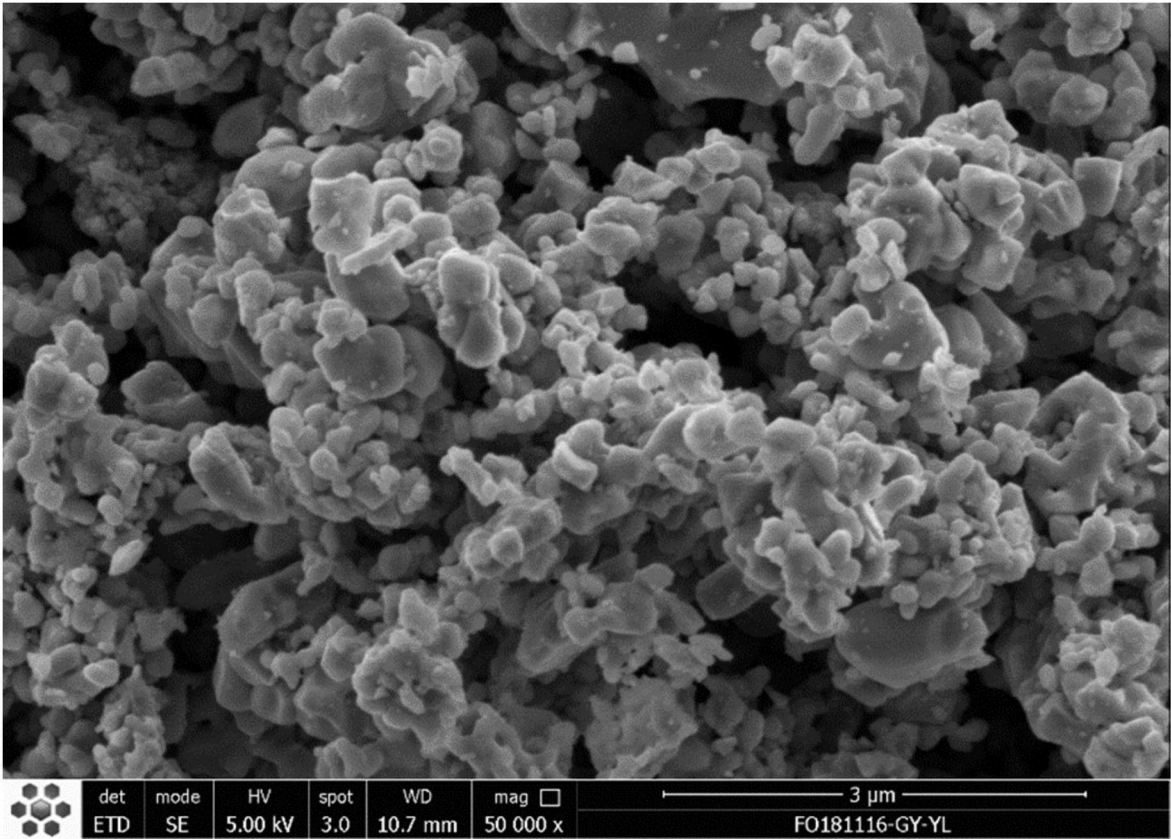


图1

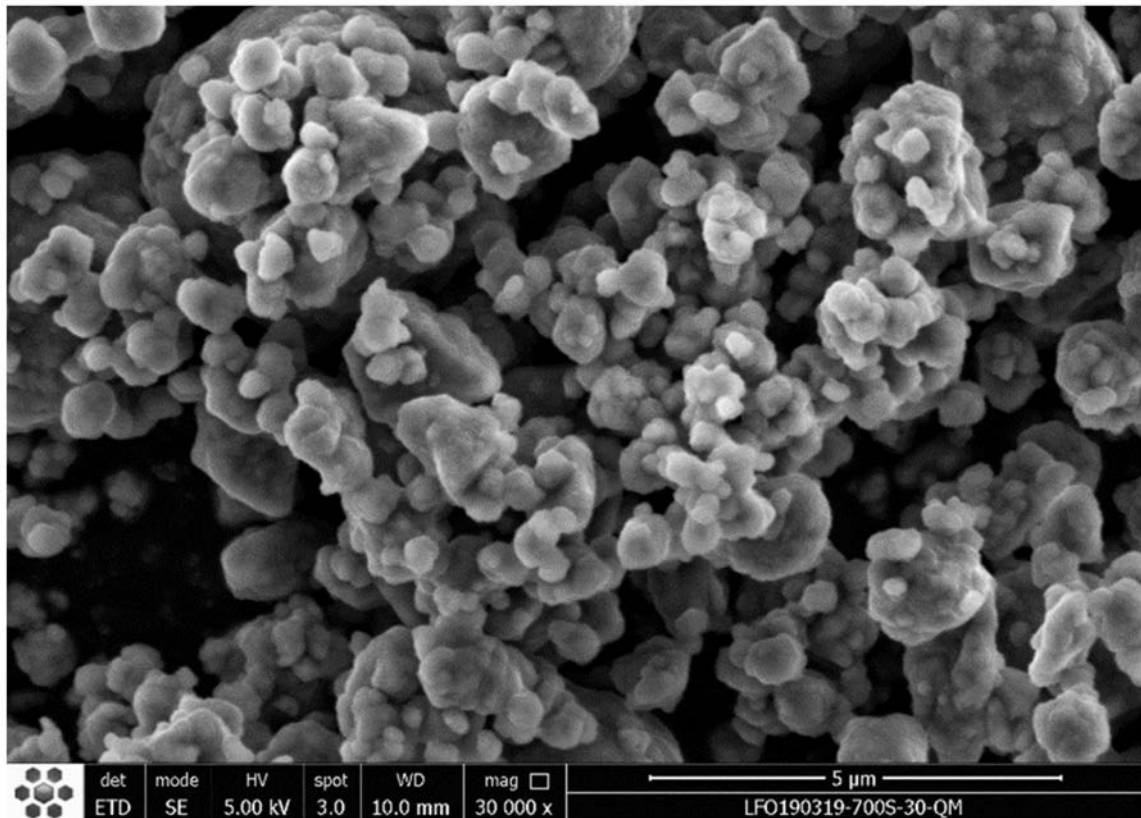


图2

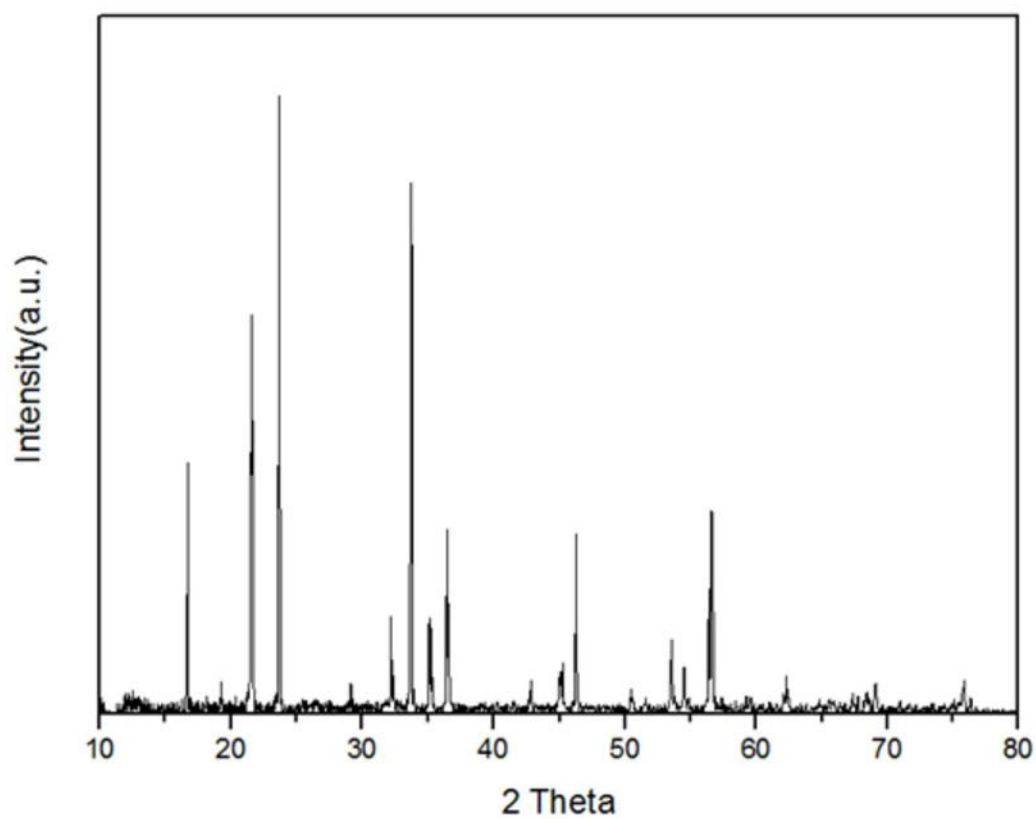


图3

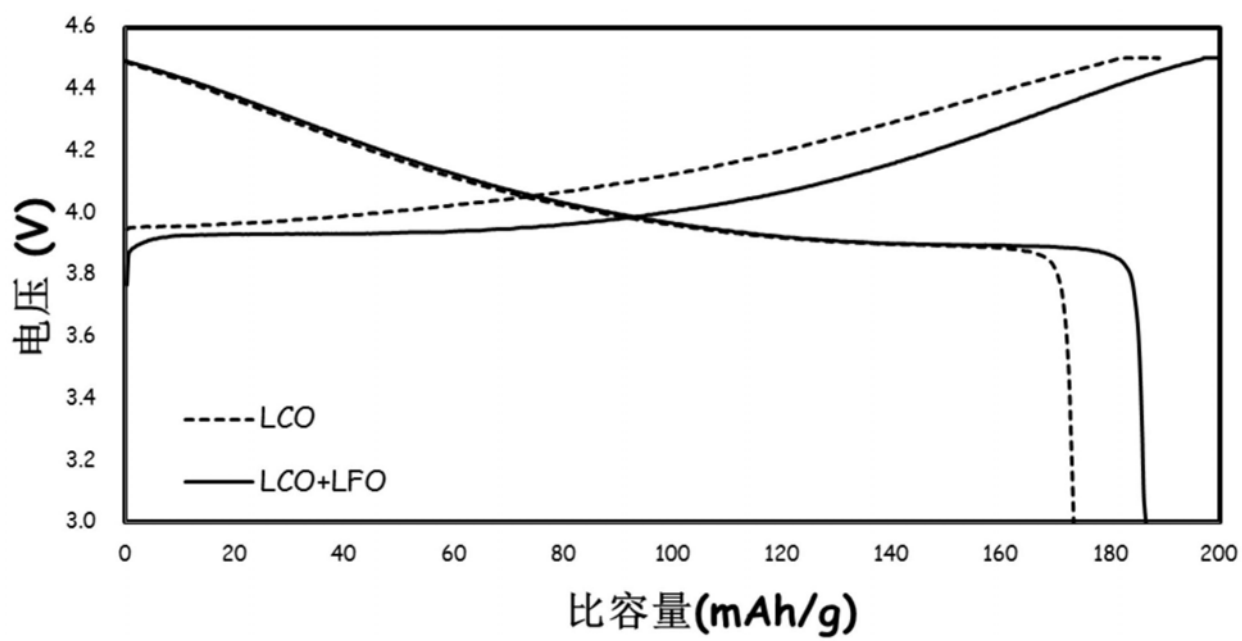


图4

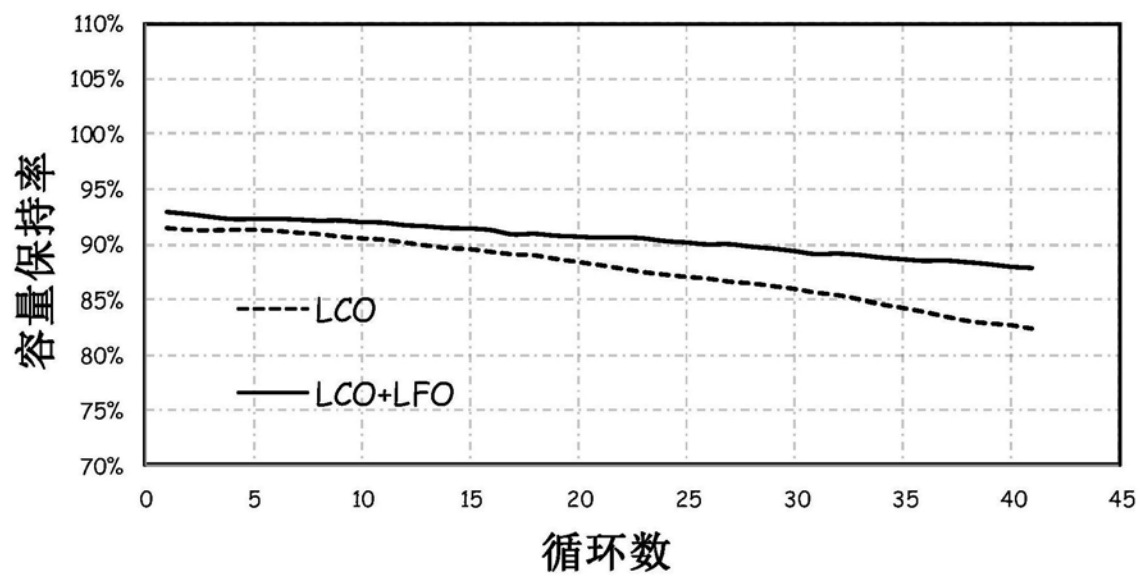


图5