



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 118198536 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 10

(21) 申请号 202410460708.9

(22) 申请日 2024.04.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 118198536 A

(43) 申请公布日 2024.06.14

(73) 专利权人 湖北万润新能源科技股份有限公司

地址 442500 湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号

专利权人 鲁北万润智慧能源科技(山东)有限公司

(72) 发明人 刘世琦 苏新 江雪林 杨娇娇
高凯 许森 刘灿尚 张浩 王勤
彭堂平 喻智浩

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理有限公司 11463

专利代理师 富丽娟

(51) Int.Cl.

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 111725576 A, 2020.09.29

CN 116072991 A, 2023.05.05

CN 117497721 A, 2024.02.02

CN 116014220 A, 2023.04.25

CN 117747819 A, 2024.03.22

审查员 栗志同

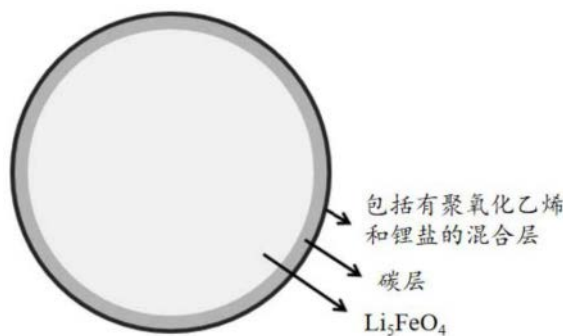
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

富锂铁酸锂材料及其制备方法、应用

(57) 摘要

本申请提供了一种富锂铁酸锂材料及其制备方法、应用,属于正极材料领域,其中,富锂铁酸锂材料,包括核壳结构颗粒,所述核壳结构颗粒包括内核,包覆在所述内核外的第一包覆层及包覆在所述第一包覆层外的第二包覆层;其中,所述内核为 Li_5FeO_4 ,所述第一包覆层为碳层,所述第二包覆层为包括有聚氧化乙烯和锂盐的混合层;其中,所述第一包覆层与所述内核的质量比为(2:100)~(10:100),所述第二包覆层与所述内核的质量比为(3:100)~(13:100)。本申请有利于提升铁酸锂材料空气稳定性,同时,还可增加电极整体的离子导电性。



1. 一种富锂铁酸锂材料, 其特征在于, 包括核壳结构颗粒, 所述核壳结构颗粒包括内核, 包覆在所述内核外的第一包覆层及包覆在所述第一包覆层外的第二包覆层;

其中, 所述内核为 Li_5FeO_4 , 所述第一包覆层为碳层, 所述第二包覆层为包括有聚氧化乙烯和锂盐的混合层;

其中, 所述第一包覆层与所述内核的质量比为(2:100)~(10:100), 所述第二包覆层与所述内核的质量比为(3:100)~(13:100); 所述聚氧化乙烯与所述内核的质量比为(0.5:100)~(5:100), 所述锂盐与所述内核的质量比为(2:100)~(8:100);

所述内核的D90粒径为3~5.5 μm 。

2. 根据权利要求1所述的富锂铁酸锂材料, 其特征在于, 所述聚氧化乙烯与所述内核的质量比为(0.5:100)~(2:100), 所述锂盐与所述内核的质量比为(2:100)~(4:100);

和/或, 所述碳层与所述内核的质量比为(2:100)~(8:100);

和/或, 所述锂盐选自双氟磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂和氟化锂中至少一种;

和/或, 所述聚氧化乙烯的分子量为5~15万Da。

3. 根据权利要求1所述的富锂铁酸锂材料, 其特征在于, 所述第一包覆层的平均厚度为5~10nm;

和/或, 所述第二包覆层的平均厚度为5~10nm。

4. 一种如权利要求1~3任一项所述的富锂铁酸锂材料的制备方法, 其特征在于, 包括:

提供内核和包覆液;

在所述内核表面形成第一包覆层, 得到中间产物;

将所述中间产物与包覆液混合, 于所述第一包覆层的表面形成第二包覆层, 得到所述富锂铁酸锂材料;

其中, 所述包覆液包括有溶剂、聚氧化乙烯和锂盐。

5. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 在所述内核表面形成所述第一包覆层的步骤包括: 将所述内核与碳源以及助磨剂进行混合球磨, 其后, 经碳化处理, 获得所述中间产物。

6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述碳源选自聚丙烯、葡萄糖和高温煤沥青中至少一种。

7. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述碳化处理的温度为500~700 $^{\circ}\text{C}$, 时间为1.5~3h。

8. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 在所述内核表面形成所述第一包覆层得到中间产物之前还包括制备所述内核, 该制备方法包括:

将铁源与锂源的混合物置于惰性气氛下, 于500~700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧24~48h。

9. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述铁源为 Fe_2O_3 。

10. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述铁源的D90粒径小于或等于400nm。

11. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述锂源选自氧化锂、氢氧化锂和碳酸锂中至少一种。

12. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述锂源为氧化锂和氢氧化锂的混合物。

13. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述锂源为氧化锂和氢氧化锂摩尔比为(1.5:1)~(2.5:1)的混合物。

14. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述混合物中Fe 和Li 的摩尔比为(1:5.0)~(1:5.2)。

15. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 将所述中间产物与包覆液混合后去除溶剂并进行研磨和过筛, 于所述第一包覆层的表面形成第二包覆层, 得到所述富锂铁酸锂材料。

16. 一种正极极片, 其特征在于, 包括集流体和设置于所述集流体至少一侧的活性材料层, 所述活性材料层中包括如权利要求1~3任一项所述的富锂铁酸锂材料或如权利要求4~15任一项所述的制备方法制得的富锂铁酸锂材料。

17. 根据权利要求16所述的正极极片, 其特征在于, 所述活性材料层中所述富锂铁酸锂材料的质量分数为(2~8) wt%。

18. 一种二次电池, 其特征在于, 包括如权利要求16或17所述的正极极片。

19. 一种用电装置, 其特征在于, 包括如权利要求18所述的二次电池。

富锂铁酸锂材料及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,具体涉及一种富锂铁酸锂材料及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 随着新能源领域的迅猛发展,锂离子电池受到了广泛的关注,而电动汽车的续航问题一直是限制其进一步走向市场的关键。现有的高容量负极如硬碳负极、硅负极等虽具有很高的容量,但是均会形成较多的固体电解质界面膜即SEI膜,使正极不可逆的消耗大量 Li^+ ,进而严重影响锂离子电池整体的容量。通过预锂化的方式弥补SEI膜形成消耗的 Li^+ ,是解决高容量负极低首效的最有效方案。

[0003] 为进一步推进新一代高容量负极在未来锂离子电池中的使用,现在已经开发出了很多预锂化的方案,使电池能够与高容量、低首效的负极相匹配,补偿初次循环时活性锂的损失。预锂化策略主要包括正极预锂化与负极预锂化,其中负极预锂化在早期受到广泛关注,近些年,正极预锂化策略因安全性高、价格低廉、易于合成、可充性高等优点而受到越来越多的关注。

[0004] 正极预锂化所采用的补锂剂中, Li_5FeO_4 有着 864 mAh g^{-1} 的理论比容量,理论上足以大大改善现有正极与硬碳、硅氧等新型负极组合所产生的容量衰减,且 Li_5FeO_4 能与现有正极材料良好匹配,同时兼容现有的粘结剂体系,可直接添加至正极材料中,另外, Li_5FeO_4 较其他补锂剂价格相对低廉,故其作为正极富锂添加剂具有很好的应用前景。但是其对空气中的水和 CO_2 非常敏感,在空气中稳定性较差,严重影响了其工业化进程。

发明内容

[0005] 鉴于背景技术中存在的技术问题,本申请提供了一种富锂铁酸锂材料及其制备方法、应用,旨在提高富锂铁酸锂材料在空气中的稳定性。

[0006] 第一方面,本申请实施例提供了一种富锂铁酸锂材料,包括核壳结构颗粒,所述核壳结构颗粒包括内核,包覆在所述内核外的第一包覆层及包覆在所述第一包覆层外的第二包覆层;其中,所述内核为 Li_5FeO_4 ,所述第一包覆层为碳层,所述第二包覆层为包括有聚氧化乙烯和锂盐的混合层;其中,所述第一包覆层与所述内核的质量比为 $(2:100) \sim (10:100)$,所述第二包覆层与所述内核的质量比为 $(3:100) \sim (13:100)$ 。

[0007] 本申请中,所提供的所述富锂铁酸锂材料在含 Li_5FeO_4 的内核外依次设置有所述第一包覆层和所述第二包覆层,其中,所述第一包覆层为碳层,所述第二包覆层为包括有聚氧化乙烯(PEO)和锂盐的混合层,通过在所述内核外依次设置所述第一包覆层和所述第二包覆层,一方面,通过双层包覆,可避免内核中的 Li_5FeO_4 受空气中的水分及二氧化碳的影响,能够提升所述富锂铁酸锂材料的空气稳定性,另一方面,作为最外层的所述第二包覆层为包括有聚氧化乙烯和锂盐的混合层,其中,聚氧化乙烯能够增加材料的导电性,提高包覆层的强度和均匀性,锂盐可以进一步提升包覆层的导电性,从而能够有效地增加所述富锂铁

酸锂材料的离子导电性。

[0008] 在一些实施例中,所述聚氧化乙烯与所述内核的质量比为(0.5:100)~(5:100),所述锂盐与所述内核的质量比为(2:100)~(8:100)。

[0009] 该实施例中,在其他组分用量相同的条件下,若聚氧化乙烯用量过高,则会导致富锂铁酸锂材料颗粒之间相互粘结,若聚氧化乙烯用量过低,则无法实现完整、连续的包覆;若锂盐用量过高,则混合层中的聚氧化乙烯含量减少,则所述碳层和所述混合层之间的粘度降低,同时会降低混合层的强度;若锂盐用量过低,则会降低富锂铁酸锂材料的导电性能。

[0010] 在一些实施方式中,所述聚氧化乙烯与所述内核的质量比为(0.5:100)~(2:100),所述锂盐与所述内核的质量比为(2:100)~(4:100)。

[0011] 该实施例中,通过对所述第二包覆层中的聚氧化乙烯和锂盐的用量进行调整,当所述聚氧化乙烯与所述内核的质量比为(0.5:100)~(2:100),以及所述锂盐与所述内核的质量比为(2:100)~(4:100)时,能兼顾导电性能、包覆的均匀性、连续性,并尽量避免所述富锂铁酸锂材料颗粒之间相互粘结。

[0012] 在一些实施例中,所述碳层与所述内核的质量比为(5:100)~(7:100)。

[0013] 该实施例中,通过将所述碳层与所述内核的质量比设置为(5:100)~(7:100),一方面,可以实现所述碳层对所述内核的连续均匀的包覆,另一方面,避免了所述碳层的占比过高,导致所制备的富锂铁酸锂材料的其他性能受到影响,从而在维持对所述内核的均匀包覆的前提下,能够使得所制备的富锂铁酸锂材料具有较高的容量和稳定性。

[0014] 在一些实施例中,所述锂盐选自双氟磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂和氟化锂中至少一种。

[0015] 该实施例中,通过选自双氟磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂和氟化锂中至少一种,可有效地提高混合层的导电性。

[0016] 在一些实施例中,所述聚氧化乙烯的分子量为5~15万Da。

[0017] 该实施例中,高分子量的聚氧化乙烯容易形成均匀、连续的聚合物网络结构,提供更好的离子传导性能,然而,聚氧化乙烯的分子量过高,又难以在所述碳层的表面实现均匀的包覆,因此,选择分子量为5~15万Da的聚氧化乙烯。

[0018] 在一些实施例中,所述内核的D90粒径为3~5.5 μm 。

[0019] 该实施例中,通过对所述内核的粒径的控制,有利于控制最终所制备的富锂铁酸锂材料的粒径也在较小的范围内,小粒径的所述富锂铁酸锂材料有利于与正极活性材料中的其他组分均匀混合,进而有利于所述富锂铁酸锂材料相对均匀的分布在集流体上。

[0020] 在一些实施例中,所述第一包覆层的平均厚度为5~10nm,所述第二包覆层的平均厚度为5~10nm。

[0021] 该实施例中,实现均匀连续包覆的同时,减少包覆层厚度,有利于保证富锂铁酸锂材料容量、提升导电性以及保持所述富锂铁酸锂材料具有较小的粒径。

[0022] 第二方面,本申请实施例提供了一种前述的富锂铁酸锂材料的制备方法,包括:

[0023] 提供内核和包覆液;

[0024] 在所述内核表面形成第一包覆层,得到中间产物;

[0025] 将所述中间产物与包覆液混合,于所述第一包覆层的表面形成第二包覆层,得到

所述富锂铁酸锂材料；

[0026] 其中,所述包覆液包括有溶剂、聚氧化乙烯和锂盐。

[0027] 该实施例中,仅需对含 Li_5FeO_4 的内核进行两步包覆,即可得到所述富锂铁酸锂材料,制备方法相简单,且能够得到D90粒径为 $3\sim 5.5\mu\text{m}$ 的小粒径的富锂铁酸锂材料。其中,所制备得到的富锂铁酸锂材料具有较好的空气稳定性和离子导电性。

[0028] 在一些实施例中,在所述内核表面形成所述第一包覆层的步骤包括:将所述内核与碳源以及助磨剂进行混合球磨,其后,经碳化处理,获得所述中间产物。

[0029] 该实施例中,采用球磨方式有利于所述内核与所述碳源更均匀的混合,其中,在碳化处理前需除去所述助磨剂,通过所述碳化处理的步骤,可在所述内核表面形成第一包覆层(碳层),即得到中间产物。

[0030] 在一些实施方式中,所述碳源选自聚丙烯、葡萄糖和高温煤沥青中至少一种。

[0031] 该实施例中,聚丙烯、葡萄糖和高温煤沥青均来源广,且价格便宜,有利于降低成本,其中,特别是高温煤沥青,稳定性高,作为碳源对富锂铁酸锂材料稳定性的提升效果更显著。

[0032] 在一些实施方式中,所述碳化处理的温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,时间为 $1.5\sim 3\text{h}$ 。

[0033] 该实施例中,若碳化温度过低,则无法充分碳化,而若碳化温度过高,又会影响所述内核中 Li_5FeO_4 的结构,因此,本实施例中选择碳化温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,时间为 $1.5\sim 3\text{h}$,保证能够形成均匀包覆的碳层的同时,不影响内核的结构。

[0034] 在一些实施例中,在所述内核表面形成所述第一包覆层得到中间产物之前还包括制备所述内核,制备方法包括:

[0035] 将铁源与锂源的混合物置于惰性气氛下,于 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 煅烧 $24\sim 48\text{h}$ 。

[0036] 该实施例中,将铁源与锂源的混合物置于惰性气氛下,于 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 煅烧 $24\sim 48\text{h}$,有利于铁源与锂源反应完全。若煅烧温度过低或时间过短,产品结晶性不好,而若烧结温度过高或时间过长,又会造成结构的破坏,均会影响所制备的富锂铁酸锂材料的补锂效果。

[0037] 在一些实施方式中,所述铁源为 Fe_2O_3 。

[0038] 该实施例中,相比于氢氧化铁等其他铁源,采用 Fe_2O_3 更有利于获得小粒径的 Li_5FeO_4 内核。

[0039] 在一些实施方式中,所述铁源的D90粒径小于或等于 400nm 。

[0040] 该实施例中,所述铁源的粒径会影响内核的粒径,进而影响最终所制备的富锂铁酸锂材料的粒径,若所述铁源的粒径过大,则最终所制备的富锂铁酸锂材料的粒径也较大,不利于其在集流体上的均匀分布。优选地,所述铁源的D90粒径为 $200\sim 400\text{nm}$,当所述铁源的D90粒径为 $200\sim 400\text{nm}$ 时,有利于得到小粒径的 Li_5FeO_4 内核。

[0041] 在一些实施方式中,所述锂源选自氧化锂、氢氧化锂和碳酸锂中至少一种。

[0042] 该实施例中,氧化锂、氢氧化锂和碳酸锂的来源广泛,有利于大批量生产,提高本方法的工业实用性。

[0043] 在一些实施方式中,所述锂源为氧化锂和氢氧化锂的混合物。

[0044] 该实施例中,考虑到碳酸锂分解温度过高,且对容器腐蚀大,单独氢氧化锂作为锂源结块严重,而氧化锂的成本较高,因此,选择氢氧化锂和氧化锂的混合物作为锂源,降低成本且避免结块。

[0045] 在一些实施方式中,所述锂源为氧化锂和氢氧化锂摩尔比为(1.5~2.5):1的混合物。

[0046] 该实施例中,通过将所述锂源设置为氧化锂和氢氧化锂摩尔比为(1.5~2.5):1的混合物,一方面,可以避免结块,另一方面,有利于降低成本。

[0047] 在一些实施方式中,所述混合物中Fe 和Li 的摩尔比为(1:5.0)~(1:5.2)。

[0048] 该实施例中,引入稍过量的锂,有利于提高补锂剂中锂的含量,进而有利于提高补锂效果。

[0049] 在一些实施例中,将所述中间产物与包覆液混合后去除溶剂并进行研磨和过筛,于所述第一包覆层的表面形成第二包覆层,得到所述富锂铁酸锂材料。

[0050] 该实施例中,溶剂可以选择乙腈或与乙腈极性类似的溶剂,溶剂的存在有利于聚氧化乙烯和锂源均匀、连续的包覆在中间产物表面,但需要说明的是,仅考虑聚氧化乙烯自身的性质,高分子量的聚氧化乙烯虽然容易形成均匀、连续的聚合物网络结构,但聚氧化乙烯分子量过高会导致其在溶剂如乙腈中溶解变得较为困难,进而会影响包覆的连续和均匀性。

[0051] 第三方面,本申请实施例提供了一种正极极片,包括集流体和设置于所述集流体至少一侧的活性材料层,所述活性材料层中包括前述任一项所述的富锂铁酸锂材料或前述任一项所述的制备方法制得的富锂铁酸锂材料。

[0052] 该实施例中,正极极片的活性材料层中包括富锂铁酸锂材料,由于富锂铁酸锂材料在空气中的稳定性显著提升,有利于其补锂作用的发挥,进而使得包含其的正极极片应用于电池中,能够保证电池整体容量的发挥。

[0053] 在一些实施方式中,所述活性材料层中所述富锂铁酸锂材料的质量分数为(2~8)wt%,弥补SEI膜形成消耗的 Li^+ 。

[0054] 第四方面,本申请实施例提供了一种二次电池,包括前述的正极极片。

[0055] 该实施例中,二次电池包含有上述正极极片,因而保持了较高的容量。

[0056] 第五方面,本申请实施例提供了一种用电装置,包括前述的二次电池。

[0057] 该实施例中,用电装置包含有上述二次电池,因而具有续航时间长的优点。

[0058] 上述说明仅是本申请技术方案的概述,为了能够更清楚了解本申请的技术手段,而可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本申请的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂,以下特举本申请的具体实施方式。

附图说明

[0059] 为了更清楚地说明本申请的技术方案,下面将对本申请中所使用的附图作简单介绍。显而易见地,下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0060] 图1为本申请实施例中富锂铁酸锂材料结构示意图;

[0061] 图2为本申请实施例中富锂铁酸锂材料的制备方法的流程示意图;

[0062] 图3为本申请实施例1中富锂铁酸锂材料的制备工艺的流程示意图;

[0063] 图4为本申请实施例1中制备的富锂铁酸锂材料的SEM测试图;

[0064] 图5为本申请实施例1中制备的富锂铁酸锂材料的SEM测试图;

[0065] 图6为本申请实施例1至实施例3中制备的富锂铁酸锂材料的比容量数据;

[0066] 图7为本申请实施例1中包覆前后 Li_5FeO_4 的XRD测试图。

具体实施方式

[0067] 下面将结合附图对本申请技术方案的实施例进行详细的描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本申请的技术方案,因此只作为示例,而不能以此来限制本申请的保护范围。

[0068] 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申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同;本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本申请;本申请的说明书和权利要求书及上述附图说明中的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含。

[0069] 在本申请实施例的描述中,技术术语“第一”“第二”等仅用于区别不同对象,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量、特定顺序或主次关系。在本申请实施例的描述中,“多个”的含义是两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0070] 在本文中提及“实施例”意味着,结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例,也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是,本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

[0071] 在本申请实施例的描述中,术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0072] 在本申请实施例的描述中,术语“多个”指的是两个以上(包括两个),同理,“多组”指的是两组以上(包括两组),“多片”指的是两片以上(包括两片)。

[0073] 在本申请实施例的描述中,技术术语“中心”“纵向”“横向”“长度”“宽度”“厚度”“上”“下”“前”“后”“左”“右”“竖直”“水平”“顶”“底”“内”“外”“顺时针”“逆时针”“轴向”“径向”“周向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本申请实施例和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本申请实施例的限制。

[0074] Li_5FeO_4 由于具有理论比容量高、与现有正极材料匹配好、与现有粘接剂兼容性好且价格相对低廉,因此具有很好的应用前景。但是其对空气中的水和 CO_2 非常敏感,在空气中稳定性较差,严重影响了其工业化进程。为了解决富锂铁酸锂材料在空气中的稳定性差的技术问题,本申请提供了一种富锂铁酸锂材料及其制备方法、正极极片、二次电池和用电装置,其中,通过在含 Li_5FeO_4 的内核外设置碳层以及聚氧化乙烯和锂盐组成的混合层,从而达到提升富锂铁酸锂材料在空气中的稳定性的技术效果,进而正极极片、二次电池和用电装置的电学性能也得以提升。

[0075] 本申请实施例提供的用电装置可以为但不限于手机、平板、笔记本电脑、电动玩具、电动工具、电瓶车、电动汽车、轮船、航天器等。其中,电动玩具可以包括固定式或移动式的电动玩具,例如,游戏机、电动汽车玩具、电动轮船玩具和电动飞机玩具等,航天器可以包括飞机、火箭、航天飞机和宇宙飞船等。

[0076] 请参照图1,第一方面,本申请实施例提供一种富锂铁酸锂材料,包括核壳结构颗粒,核壳结构颗粒包括内核,包覆在内核外的第一包覆层及包覆在第一包覆层外的第二包覆层;其中,内核为 Li_5FeO_4 ,第一包覆层为碳层,第二包覆层为包括有聚氧化乙烯和锂盐的混合层;其中,第一包覆层与内核的质量比为(2:100)~(10:100),第二包覆层与内核的质量比为(3:100)~(13:100)。

[0077] 本申请的富锂铁酸锂材料在含 Li_5FeO_4 的内核外依次设置有第一包覆层和第二包覆层,其中,第一包覆层为碳层,第二包覆层为包括聚氧化乙烯和锂盐的混合层,通过在内核外依次设置第一包覆层和第二包覆层,一方面,通过双层包覆,可避免内核中的 Li_5FeO_4 受空气中的水分及二氧化碳的影响,能够提升富锂铁酸锂材料的空气稳定性;另一方面,作为最外层的第二包覆层为包括聚氧化乙烯和锂盐的混合层,即固态电解质层,可以增加富锂铁酸锂材料整体的电子导电性和离子导电性。

[0078] 其中,第一包覆层与内核的质量比为(2:100)~(10:100),第二包覆层与内核的质量比为(3:100)~(13:100),对于第一包覆层,由于碳层的比容量低,若碳层占比过大则会导致所制备的富锂铁酸锂材料的整体容量降低,而若碳层占比过少,则无法实现完整、连续的包覆,进而不能够有效的将含 Li_5FeO_4 的内核和空气隔绝;对于第二包覆层,若混合层占比过大,则会导致所制备的富锂铁酸锂材料的颗粒之间相互粘结,从而增大了富锂铁酸锂材料的粒径,而若混合层占比过少,则无法实现完整、连续的包覆,进而不能够有效的将含 Li_5FeO_4 的内核和空气隔绝,同时还会影响富锂铁酸锂材料整体的电子导电性和离子导电性,因此选择尽量少且能形成完整、连续包覆层的第二包覆层占比。

[0079] 具体地,第一包覆层与内核的质量比可以为2:100、4:100、6:100、8:100、10:100或(2:100)~(10:100)之间的任意值;优选地,第一包覆层与内核的质量比为(5:100)~(7:100);第二包覆层与内核的质量比可以为3:100、5:100、7:100、9:100、11:100、13:100或(3:100)~(13:100)之间的任意值。

[0080] 在一些实施例中,聚氧化乙烯与内核的质量比为(0.5:100)~(5:100),锂盐与内核的质量比为(2:100)~(8:100);优选地,聚氧化乙烯与内核的质量比为(0.5:100)~(2:100),锂盐与内核的质量比为(2:100)~(4:100)。

[0081] 其中,聚氧化乙烯一方面作为固态电解质增加材料的导电性,另一方面具有一定的粘接性,能够提高包覆层的强度和均匀性;锂盐可以进一步提升包覆层的导电性。其中,在其他组分用量相同的条件下,若聚氧化乙烯用量过高,则会导致富锂铁酸锂材料颗粒之间相互粘结,而若聚氧化乙烯用量过低,则无法实现完整、连续的包覆;若锂盐用量过高,则混合层中的聚氧化乙烯含量过少,则碳层和混合层之间的粘度降低,同时会降低混合层的强度,若锂盐用量过低,则会降低富锂铁酸锂材料的导电性能。

[0082] 具体地,聚氧化乙烯与内核的质量比可以为0.5:100、1:100、2:100、1.4:100、3:100、4:100、5:100或(0.5:100)~(5:100)之间的任意值;锂盐与内核的质量比可以为2:100、3:100、4:100、5:100、6:100、7:100、8:100或(2:100)~(8:100)之间的任意值。

[0083] 在一些实施例中,锂盐选自双氟磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂和氟化锂中至少一种,具体地可以为双氟磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂和氟化锂中的一种,也可以为双氟磺酰亚胺锂和六氟磷酸锂两种的混合物、六氟磷酸锂和氟化锂两种的混合物或双氟磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂和氟化锂三种的混合物。

[0084] 在一些实施例中,聚氧化乙烯的分子量为5~15万Da,具体地可以为5万Da、7万Da、9万Da、11万Da、13万Da、15万Da或5~15万Da之间的任意值,有利于形成均匀、连续的聚合物网络结构,提供更好的离子传导性能。

[0085] 在一些实施例中,内核的D90粒径为3~5.5 μm ,具体地可以为3 μm 、3.5 μm 、4 μm 、4.5 μm 、5 μm 、5.5 μm 或3~5.5 μm 之间的任意值。

[0086] 在一些实施例中,第一包覆层的平均厚度为5~10nm,具体地可以为5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm或5~10nm之间的任意值。

[0087] 在一些实施例中,第二包覆层的平均厚度为5~10nm,具体地可以为5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm或5~10nm之间的任意值。

[0088] 第二方面,本申请实施例提供了一种前述任意一项的富锂铁酸锂材料的制备方法,如图2所示,包括:

[0089] S1、提供内核和包覆液;

[0090] S2、在内核表面形成第一包覆层,得到中间产物;

[0091] S3、将中间产物与包覆液混合,于第一包覆层的表面形成第二包覆层,得到富锂铁酸锂材料;

[0092] 其中,包覆液包括有溶剂、聚氧化乙烯和锂盐。

[0093] 本申请的制备方法仅需对含 Li_5FeO_4 的内核进行两步包覆,即可得到富锂铁酸锂材料,制备方法相简单,且能够得到D90粒径为3~5.5 μm 的小粒径的富锂铁酸锂材料。

[0094] 具体地,在步骤S1中,内核的制备方法包括:

[0095] 将铁源与锂源的混合物置于惰性气氛下,于500~700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧24~48h,其中,煅烧温度可以为500 $^{\circ}\text{C}$ 、550 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、650 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 或500~700 $^{\circ}\text{C}$ 之间的任意值,煅烧时间可以为24h、28h、32h、36h、40h、44h、48h或24~48h之间的任意值。

[0096] 在一些实施例中,可利用混料机将铁源和锂源均匀混合,混合时间可以根据混料机的容量和转速进行调整,尽量保证铁源和锂源的均匀混合。

[0097] 在一些实施例中,在煅烧步骤中,可以将铁源和锂源的混合物送入烧结炉中进行煅烧,提前通入惰性气体,惰性气体的通入量为5~10 m^3/h ,使得烧结炉中的氧含量小于1ppm,湿度小于5%,以避免二氧化碳和水与铁源和锂源的混合物反应,其后,使烧结炉升温进行煅烧,升温速率为3~7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0098] 在一些实施例中,铁源为 Fe_2O_3 ,铁源的D90粒径小于或等于400nm,具体地可以为400nm、350nm、300nm、250nm、200nm、150nm或小于或等于400nm的任意值。优选地,铁源的D90粒径为200~400nm。

[0099] 在一些实施例中,锂源选自氧化锂、氢氧化锂和碳酸锂中至少一种。优选地,锂源为氧化锂和氢氧化锂的混合物。具体地,锂源为氧化锂和氢氧化锂摩尔比为(1.5~2.5):1的混合物,例如,氧化锂和氢氧化锂摩尔比可以为1.5:1、1.7:1、1.9:1、2.1:1、2.3:1、2.5:1或(1.5~2.5):1之间的任意值。

[0100] 在一些实施方式中,铁源和锂源的混合物中Fe和Li的摩尔比为1:(5.0~5.2),具体地可以为1:5.0、1:5.05、1:5.1、1:5.15、1:5.2或1:(5.0~5.2)之间的任意值。

[0101] 需注意的是,本本实施例中得到的 Li_5FeO_4 需粉碎后使用,具体地,可以采用气流粉碎的方式进行粉碎,例如,将烧结后的 Li_5FeO_4 进行气流粉碎,保持露点在-30 $^{\circ}\text{C}$ 以下,得到粒

径范围为3~5.5 μm 的纯相 Li_5FeO_4 。

[0102] 具体地,在步骤S2中,在内核表面形成第一包覆层的步骤包括:将内核与碳源以及助磨剂进行混合球磨,其后,经碳化处理,获得中间产物。

[0103] 在本实施例中,采用球磨方式使得内核与碳源均匀混合,球磨时转速可设置为300~600rpm,时间为1~5h,球料比为(8~12):1,其中,在碳化处理前需除去所述助磨剂,助磨剂为醇类化合物,例如乙醇等,其中,去除助磨剂的方式可以通过烘干使助磨剂挥发。

[0104] 在一些实施例中,碳源选自聚丙烯、葡萄糖和高温煤沥青中至少一种。例如,碳源可以为聚丙烯、葡萄糖、高温煤沥青、聚丙烯和葡萄糖的混合物、葡萄糖和高温煤沥青的混合物以及聚丙烯、葡萄糖和高温煤沥青三者的混合物等。

[0105] 需要说明的是,煤沥青为多相体系,基本组成单元为脂肪烃、环烷烃、多环、稠环和杂环芳烃等,因常温下呈玻璃相,受热软化继而熔化,故依据软化点将其分类为 $\leq 75^\circ\text{C}$ 的低温(CTPD)、 75.95°C 的中温(CTPZ)和 $\geq 95^\circ\text{C}$ 的高温煤沥青(CTPG)。

[0106] 在一些实施方式中,碳化处理的温度为500~700 $^\circ\text{C}$,具体地可以为500 $^\circ\text{C}$ 、550 $^\circ\text{C}$ 、600 $^\circ\text{C}$ 、650 $^\circ\text{C}$ 、700 $^\circ\text{C}$ 或500~700 $^\circ\text{C}$ 之间的任意值,时间为1.5~3h,具体地可以为1.5、2、2.5、3h或1.5~3h之间的任意值。

[0107] 在本申请中,碳化处理的步骤是将碳源包覆的 Li_5FeO_4 前驱体置于烧结炉中进行高温煅烧,为减少碳源氧化,需提前通入惰性气体,惰性气体的通入量可以为3~7 m^3/h ,使得烧结炉中的氧含量小于1 ppm,湿度小于5%,以避免氧气和水与碳源反应,影响碳化过程;其后,将烧结炉按3~7 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至500~700 $^\circ\text{C}$,保温1.5~3h,得到中间产物,并对中间产物进行气流粉碎,保持露点在 $\sim 30^\circ\text{C}$ 以下,得到粒径为3~5.5 μm 的中间产物。

[0108] 具体地,在步骤S3中,通过将中间产物与包覆液混合后去除溶剂并进行研磨和过筛,得到富锂铁酸锂材料,其中,溶剂可以选择乙腈或与乙腈极性类似的溶剂,溶剂的用量需要使得聚氧化乙烯能够完全溶解,若溶剂过多,后续可以通过烘干去除,对材料整体性能影响不大,但会延长溶剂去除的时间并增加能耗,影响生产效率和成本,而若溶剂过少,则聚氧化乙烯无法完全溶解,进而会影响包覆层的均匀性和连续性。

[0109] 进一步地,包覆液中,聚氧化乙烯和锂盐的质量比为20%-50%,具体地可以为20%、30%、40%、50%或20%-50%之间的任意值,优选地为30%-40%,通过对聚氧化乙烯和锂盐的比例进行调整,当聚氧化乙烯与内核的质量比为(0.5:100)~(2:100)、锂盐与内核的质量比为(2:100)~(4:100)、以及聚氧化乙烯和锂盐的质量比为20%-50%时,能够进一步兼顾导电性能、包覆的均匀性、连续性,避免富锂铁酸锂材料颗粒之间相互粘结。

[0110] 进一步地,溶剂的去除过程中可以通过升温提高去除速度,但温度不易过高,他避免破坏富锂铁酸锂材料的结构。另外,溶剂去除后可以对富锂铁酸锂材料进行破碎,破碎方式具体的可以采用气流粉碎,以减小粒径。

[0111] 第三方面,本申请实施例提供了一种正极极片,包括正极集流体和设置于正极集流体至少一侧的活性材料层,活性材料层中包括前述任一项的富锂铁酸锂材料或前述任一项的制备方法制得的富锂铁酸锂材料。

[0112] 在一些实施方式中,活性材料层中富锂铁酸锂材料的质量分数为(2~8)wt%,具体可以为2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%或(2~8)wt%之间的任意值,具体用量可以根据补锂效率确定。

[0113] 第五方面,本申请实施例提供一种用电装置,例如车辆,包括如上述实施例的二次电池。

[0114] 下面列举了一些具体实施例,需说明的是,下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本申请,而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0115] 一、制备方法

[0116] 实施例1

[0117] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0118] (1) 称取D90为300nm的纳米 Fe_2O_3 、 Li_2O 与 LiOH ,保持 $\text{Fe}:\text{Li}=1:5.1$,锂源中 $\text{LiOH}:\text{Li}_2\text{O}=1:2$,将其置于混料机中,搅拌30min至其混合均匀,得到混合原料;

[0119] (2) 将混合原料送入烧结炉中进行煅烧,提前通入高纯氮气,通入量 $5\text{m}^3/\text{h}$,使氧含量小于1ppm,湿度小于5%,然后将烧结炉按 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C ,保温36h,得到纯相 Li_5FeO_4 ;

[0120] (3) 将烧结后的 Li_5FeO_4 进行气流粉碎,保持露点在 -30°C 以下,得到小粒径的纯相 Li_5FeO_4 ;

[0121] (4) 称取200g粉碎后的 Li_5FeO_4 、20g高温煤沥青和适量无水乙醇混合均匀,置于球磨机中,按照球料比10:1,在450rpm下球磨3h,将沥青包覆在 Li_5FeO_4 上,获得沥青包覆的 Li_5FeO_4 前驱体;

[0122] (5) 将沥青包覆的 Li_5FeO_4 前驱体置于烧结炉中进行高温煅烧,提前通入高纯氮气,通入量 $5\text{m}^3/\text{h}$,使氧含量小于1ppm,湿度小于5%,然后将烧结炉按 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 550°C ,保温2h,对产物进行气流粉碎,保持露点在 $\sim 30^\circ\text{C}$ 以下,得到 $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$,其中碳层与内核的质量比为6:100;

[0123] (6) 将聚氧化乙烯(分子量为10万Da)和LIFSI(按照聚氧化乙烯单体:LIFSI=40%)置于无水乙腈中,搅拌3h使其溶解完全,将 $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$ 置于其中(聚氧化乙烯与 Li_5FeO_4 质量比为1%),搅拌挥发至乙腈完全挥发,对产物进行气流粉碎,获得富锂铁酸锂材料,(其中,聚氧化乙烯与 Li_5FeO_4 质量比为1:100,LIFSI与 Li_5FeO_4 质量比为2.5:100,第二包覆层与 Li_5FeO_4 质量比为3.5:100),SEM和XRD如图4、图5和图7所示。

[0124] 实施例2

[0125] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,降低碳层含量至碳层与内核的质量比为2:100。

[0126] 实施例3

[0127] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,提高碳层含量至碳层与内核的质量比为8:100。

[0128] 实施例4

[0129] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,提高碳层含量至碳层与内核的质量比为10:100。

[0130] 实施例5

[0131] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0132] (1) 称取D90为300nm的纳米 Fe_2O_3 、 Li_2O 与 LiOH ,保持 $\text{Fe}:\text{Li}=1:5.1$,锂源中 $\text{LiOH}:\text{Li}_2\text{O}=1:2$,将其置于混料机中,搅拌30min至其混合均匀,得到混合原料;

[0133] (2) 将混合原料送入烧结炉中进行煅烧,提前通入高纯氮气,通入量 $5\text{m}^3/\text{h}$,使氧含量小于1ppm,湿度小于5%,然后将烧结炉按 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C ,保温36h,得到纯相 Li_5FeO_4 ;

[0134] (3) 将烧结后的 Li_5FeO_4 进行气流粉碎,保持露点在 -30°C 以下,得到小粒径的纯相 Li_5FeO_4 ;

[0135] (4) 称200g取粉碎后的 Li_5FeO_4 、20g聚丙烯和适量无水乙醇混合均匀,置于球磨机中,按照球料比10:1,在450rpm下球磨3h,将聚丙烯包覆在 Li_5FeO_4 上,获得聚丙烯包覆的 Li_5FeO_4 前驱体;

[0136] (5) 将聚丙烯包覆的 Li_5FeO_4 前驱体置于烧结炉中进行高温煅烧,提前通入高纯氮气,通入量 $5\text{m}^3/\text{h}$,使氧含量小于1ppm,湿度小于5%,然后将烧结炉按 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 400°C ,保温2h,对产物进行气流粉碎,保持露点在 -30°C 以下,得到 $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$,其中碳层与内核的质量比为6:100;

[0137] (6) 将聚氧化乙烯(分子量为10Da)和LIFSI(按照聚氧化乙烯单体:LIFSI=40%)置于无水乙腈中,搅拌3h使其溶解完全,将 $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$ 置于其中,搅拌挥发至乙腈完全挥发,对产物进行气流粉碎,获得富锂铁酸锂材料(其中,聚氧化乙烯与 Li_5FeO_4 质量比为1:100,LIFSI与 Li_5FeO_4 质量比为2.5:100,第二包覆层与 Li_5FeO_4 质量比为3.5:100)。

[0138] 实施例6

[0139] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例5的区别仅在于,降低碳层含量至碳层与内核的质量比为2:100。

[0140] 实施例7

[0141] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例5的区别仅在于,提高碳层含量至碳层与内核的质量比为8:100。

[0142] 实施例8

[0143] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例5的区别仅在于,提高碳层含量至碳层与内核的质量比为10:100。

[0144] 实施例9

[0145] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,包括以下步骤:

[0146] (1) 称取D90为300nm的纳米 Fe_2O_3 、 Li_2O 与 LiOH ,保持 $\text{Fe}:\text{Li}=1:5.1$,锂源中 $\text{LiOH}:\text{Li}_2\text{O}=1:2$,将其置于混料机中,搅拌30min至其混合均匀,得到混合原料;

[0147] (2) 将混合原料送入烧结炉中进行煅烧,提前通入高纯氮气,通入量 $5\text{m}^3/\text{h}$,使氧含量小于1ppm,湿度小于5%,然后将烧结炉按 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C ,保温36h,得到纯相 Li_5FeO_4 ;

[0148] (3) 将烧结后的 Li_5FeO_4 进行气流粉碎,保持露点在 -30°C 以下,得到小粒径的纯相 Li_5FeO_4 ;

[0149] (4) 称200g取粉碎后的 Li_5FeO_4 、60g葡萄糖和适量无水乙醇混合均匀,置于球磨机中,按照球料比10:1,在450rpm下球磨3h,将葡萄糖包覆在 Li_5FeO_4 上,获得葡萄糖包覆的 Li_5FeO_4 前驱体;

[0150] (5) 将葡萄糖包覆的 Li_5FeO_4 前驱体置于烧结炉中进行高温煅烧,提前通入高纯氮气,通入量 $5\text{m}^3/\text{h}$,使氧含量小于 1ppm ,湿度小于 5% ,然后将烧结炉按 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 400°C ,保温 2h ,对产物进行气流粉碎,保持露点在 $\sim 30^\circ\text{C}$ 以下,得到 $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$,其中碳层与内核的质量比为 $6:100$;

[0151] (6) 将适量聚氧化乙烯(分子量为 10万Da)和LIFSI(按照聚氧化乙烯单体:LIFSI=40%)置于无水乙腈中,搅拌 3h 使其溶解完全,将 $\text{Li}_5\text{FeO}_4@\text{C}$ 置于其中,搅拌挥发至乙腈完全挥发,对产物进行气流粉碎,获得富锂铁酸锂材料(聚氧化乙烯与 Li_5FeO_4 质量比为 1% ,LIFSI与 Li_5FeO_4 质量比为 $2.5:100$,第二包覆层与 Li_5FeO_4 质量比为 $3.5:100$)。

[0152] 实施例10

[0153] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例9的区别仅在于,降低碳层含量至碳层与内核的质量比为 $2:100$ 。

[0154] 实施例11

[0155] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例9的区别仅在于,提高碳层含量至碳层与内核的质量比为 $8:100$ 。

[0156] 实施例12

[0157] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例9的区别仅在于,提高碳层含量至碳层与内核的质量比为 $10:100$ 。

[0158] 实施例13

[0159] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,聚氧化乙烯与 Li_5FeO_4 质量比为 $0.5:100$,LIFSI与 Li_5FeO_4 质量比为 $2.5:100$,第二包覆层与 Li_5FeO_4 质量比为 $3:100$ 。

[0160] 实施例14

[0161] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,聚氧化乙烯与 Li_5FeO_4 质量比为 $1:100$,LIFSI与 Li_5FeO_4 质量比为 $2:100$,第二包覆层与 Li_5FeO_4 质量比为 $3:100$ 。

[0162] 实施例15

[0163] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,聚氧化乙烯与 Li_5FeO_4 质量比为 $2:100$,LIFSI与 Li_5FeO_4 质量比为 $6:100$,第二包覆层与 Li_5FeO_4 质量比为 $8:100$ 。

[0164] 实施例16

[0165] 本实施例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,聚氧化乙烯与 Li_5FeO_4 质量比为 $5:100$,LIFSI与 Li_5FeO_4 质量比为 $8:100$,第二包覆层与 Li_5FeO_4 质量比为 $13:100$ 。

[0166] 对比例1

[0167] 本对比例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,不包括步骤(6)。

[0168] 对比例2

[0169] 本对比例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,不包括步骤(4)和(5)。

[0170] 对比例3

[0171] 本对比例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,将步骤1中的 Fe_2O_3 替换为氢氧化铁。

[0172] 对比例4

[0173] 本对比例提供了一种富锂铁酸锂材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于,将步骤1中的聚氧化乙烯替换为磷酸钛铝锂。

[0174] 二、测试方法

[0175] 粒度测试:采用激光粒度仪测试实施例和对比例所制得的富锂铁酸锂材料的粒度,结果见表1所示。

[0176] 容量测试:

[0177] 采用纽扣式半电进行电化学性能测试:将实施例和对比例所制得的富锂铁酸锂材料或实施例2中得到的纯相 Li_5FeO_4 作为正极材料,将上述正极材料、导电炭黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照8:1:1调成浆料,均匀涂覆在铝箔上制成正极片(电极混料,涂布等制备工艺均在空气中完成),负极片采用金属锂片,电解液采用 1mol/L LiPF_6 ,溶剂为EC:DMC:EMC=1:1:1(体积比),在真空手套箱中将电池壳、正负电极片、隔膜(PE双层陶瓷隔膜)、弹片、垫片组装成纽扣电池。进行电化学性能测试,3.3~4.3V条件下进行容量测试,结果如表1和图6。

[0178] 表1

[0179]

	D90 (μm)	容量 (mAh/g)
实施例1	4.8	728
实施例2	4.9	455
实施例3	5.1	526
实施例4	4.8	487
实施例5	5.0	634
实施例6	4.7	421
实施例7	4.9	509
实施例8	4.8	472
实施例9	4.6	622
实施例10	4.7	402
实施例11	5.0	516
实施例12	4.9	468
实施例13	4.7	614
实施例14	4.8	689
实施例15	4.9	588
实施例16	4.9	497
对比例1	4.9	231
对比例2	5.0	189
对比例3	5.4	253
对比例4	4.9	194

纯相(不做包覆)	4.8	28
----------	-----	----

[0180] 三、各实施例、对比例测试结果分析

[0181] 根据表1和图6,实施例1~16均可以得到容量较优的小颗粒富锂铁酸锂材料,其中实施例1容量最高;实施例1-4对比、实施例5-8对比、实施例9-12对比均可以看出,碳层含量过高或过低容量均有所下降;实施例1与实施例13-16对比可看出,第二包覆层含量过高或过低,也会降低容量,同时,根据实施例1和实施例13-14,第二包覆层中聚氧化乙烯和锂盐的比例不合理,也会导致容量的降低;实施例1、5、9对比可看出,虽然采用常规碳源可以提高电池容量,但高温煤沥青对容量高提升效果更加明显。

[0182] 根据表1和图6,实施例1与对比例1和对比例2对比可以看出,同时包覆碳层和含聚氧化乙烯与锂盐的第二包覆层,容量提升远高于单独包覆碳层或单独包富含聚氧化乙烯与锂盐的第二包覆层;实施例1与对比例3对比,铁源选择氧化铁有利于得到小粒径富锂铁酸锂材料,若选择氢氧化铁,则富锂铁酸锂粒径增加,且容量显著降低;常用的空气稳定的固态电解质有磷酸钛铝锂(LATP),磷酸锆铝锂(LAGP),锂镧锆氧(LLZO)等,实施例1与对比例4对比说明,并非常规的固态电解质应用于本申请既可以实现电池容量的显著提升。

[0183] 需要说明的是,本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例,在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外,在不脱离本申请主旨的范围内,对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

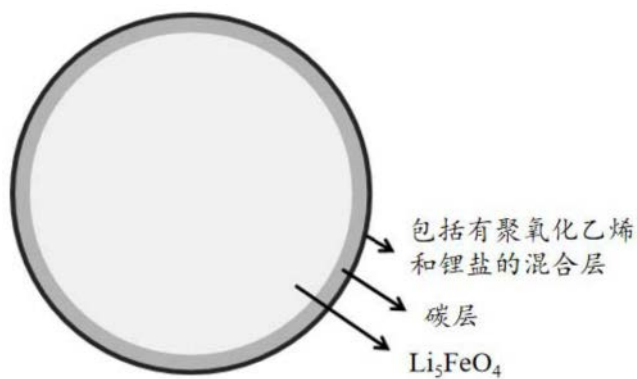


图1

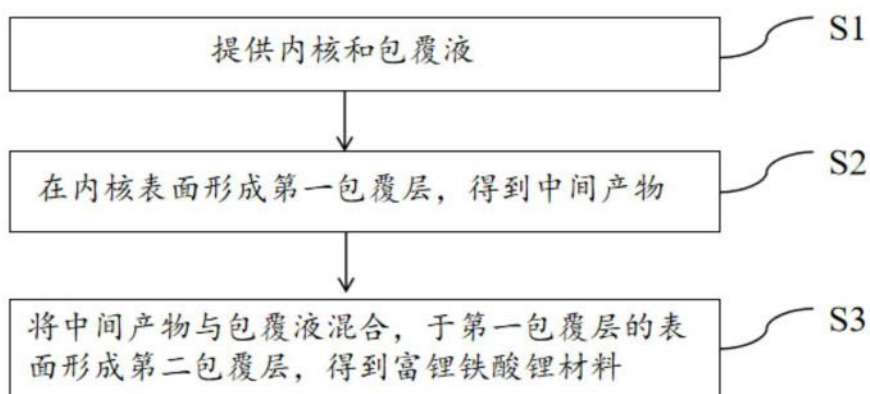


图2

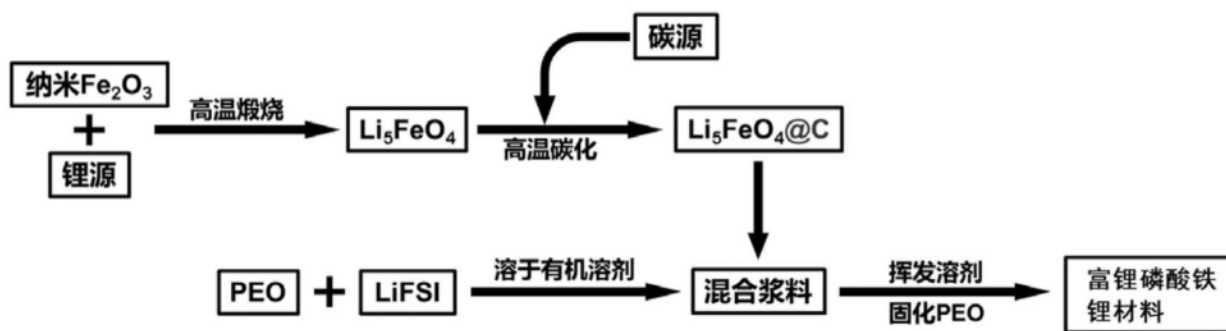


图3

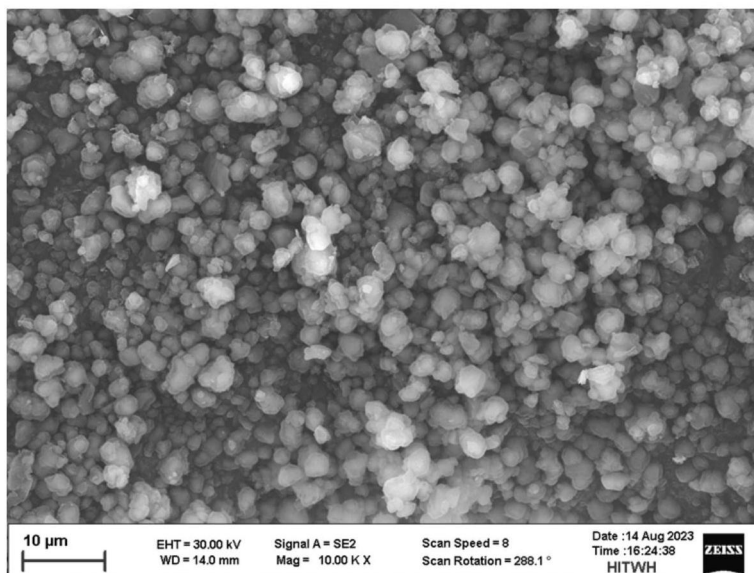


图4

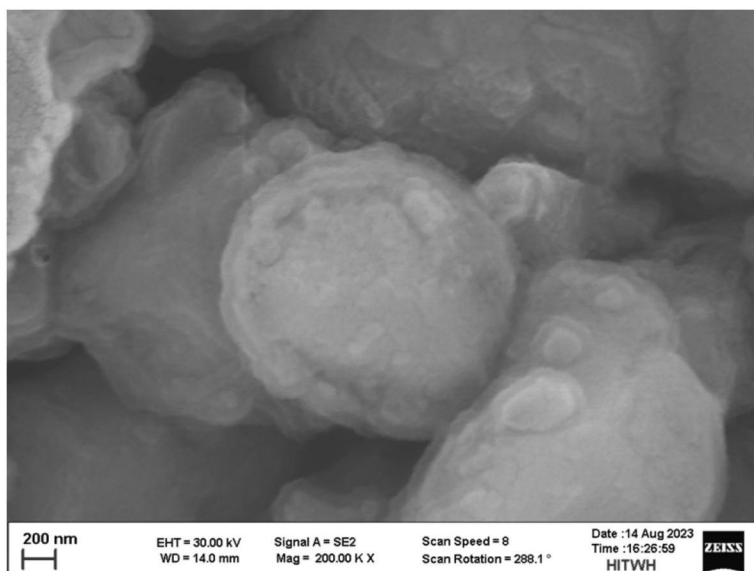


图5

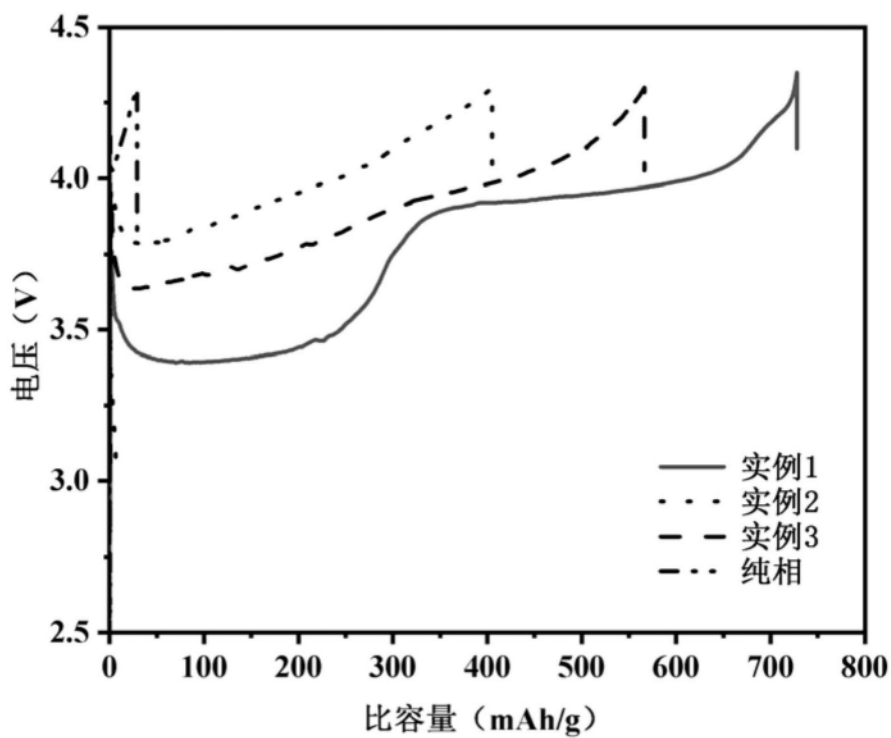


图6

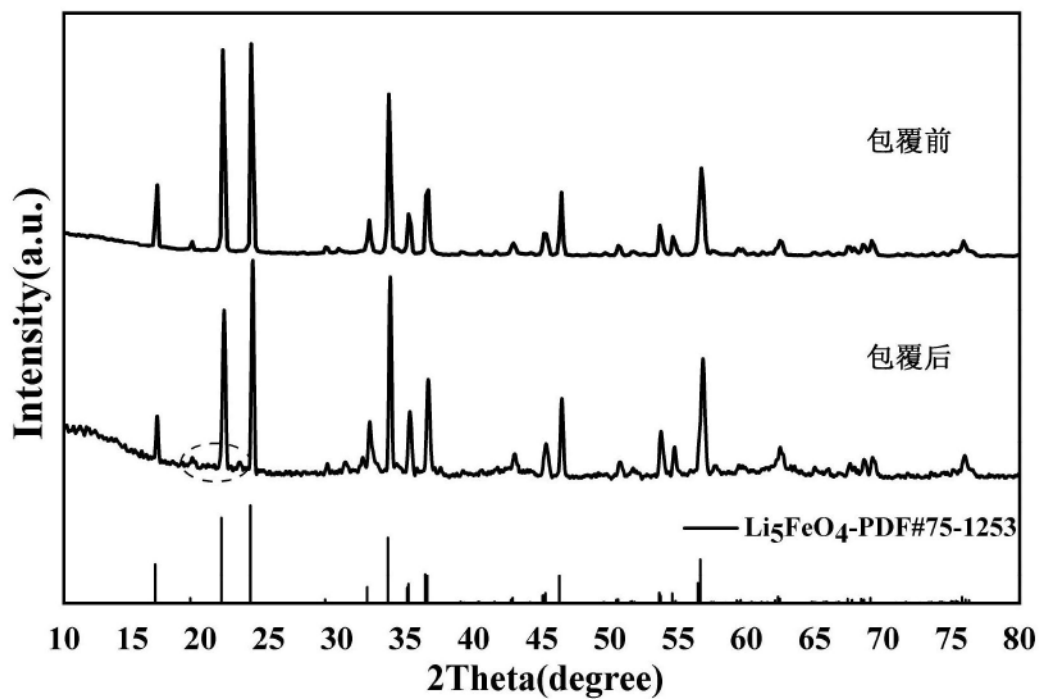


图7