



(21) 申请号 202210269254.8

(22) 申请日 2022.03.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114709383 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 广东邦普循环科技有限公司
地址 528137 广东省佛山市三水区乐平镇
智信大道6号
专利权人 湖南邦普循环科技有限公司
湖南邦普汽车循环有限公司

(72) 发明人 朱青林 刘伟健 缪建麟 王雀乐
阮丁山 李长东

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205
专利代理师 薛建强

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 111725576 A, 2020.09.29
JP 2019085315 A, 2019.06.06
JP 2019085314 A, 2019.06.06
CN 108878849 A, 2018.11.23
CN 106601489 A, 2017.04.26
CN 110498449 A, 2019.11.26

审查员 曾思君

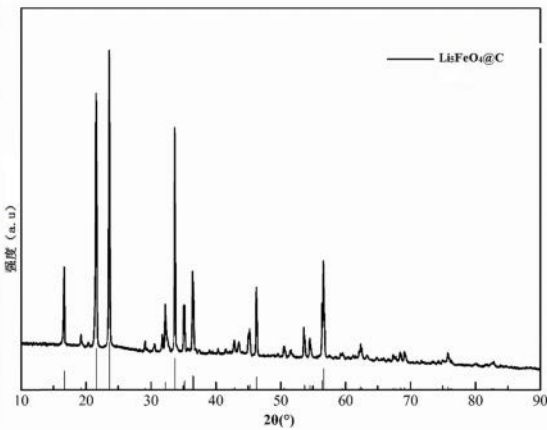
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

改性锂离子电池正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于电池材料技术领域,公开了一种改性锂离子电池正极材料及其制备方法和应用,该改性锂离子电池正极材料的化学式为 $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{@C}$;改性锂离子电池正极材料是一种团聚体,团聚体由类球形粒子团聚而成。本发明制备的是掺杂和包覆碳的团聚体改性锂离子正极材料,其一可以改善材料的导电性,降低材料极化性能,提高材料在高倍率下的充电容量;其二可以阻隔 Li_5FeO_4 表面与空气中水和二氧化碳直接接触,消除或缓解改性锂离子正极材料表面的“空气敏感效应”,改善了材料在空气中的稳定性。



1. 一种改性锂离子电池正极材料,其特征在于,所述改性锂离子电池正极材料的化学式为 $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{@C}$;所述改性锂离子电池正极材料是一种团聚体,所述团聚体由类球形粒子团聚而成;

所述改性锂离子电池正极材料的平均粒径为 $1.0\text{-}10\mu\text{m}$,比表面积为 $3.0\text{-}15.0\text{m}^2/\text{g}$;

所述类球形粒子的粒径为 $10\text{-}500\text{nm}$;

所述改性锂离子电池正极材料在充电电压范围 $2.8\text{-}4.25\text{V}$, 0.23C 电流密度充放电,充电比容量为 $645\text{-}655\text{mAh/g}$,放电比容量为 $2.1\text{-}2.6\text{mAh/g}$;

所述改性锂离子电池正极材料的制备方法包括以下步骤:

(1) 将锂源和铁源混合,进行第一次烧结,粉碎,得到粉碎物料;

(2) 将所述粉碎物料与碳源混合,进行第二次烧结,粉碎,过筛,得到改性锂离子电池正极材料;所述锂源中的锂与铁源中的铁的摩尔比为 $(5.0\text{-}6.0):1$;第二次烧结的温度为 $450\text{-}750^\circ\text{C}$;所述粉碎物料的粒度D50为 $1.0\text{-}5.0\mu\text{m}$;

步骤(1)中,所述第一次烧结的温度为 $400\text{-}480^\circ\text{C}$,所述第一次烧结的气氛为氧气;

步骤(2)中,所述碳源为聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚吡咯、脂肪醇聚氧乙烯、葡萄糖、蔗糖中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的改性锂离子电池正极材料,其特征在于,所述改性锂离子电池正极材料中碳的质量百分数为 $1\text{-}18\%$ 。

3. 权利要求1-2任一项所述的改性锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将锂源和铁源混合,进行第一次烧结,粉碎,得到粉碎物料;

(2) 将所述粉碎物料与碳源混合,进行第二次烧结,粉碎,过筛,得到改性锂离子电池正极材料;所述锂源中的锂与铁源中的铁的摩尔比为 $(5.0\text{-}6.0):1$;第二次烧结的温度为 $450\text{-}750^\circ\text{C}$;所述粉碎物料的粒度D50为 $1.0\text{-}5.0\mu\text{m}$;

步骤(1)中,所述第一次烧结的温度为 $400\text{-}480^\circ\text{C}$,所述第一次烧结的气氛为氧气;

步骤(2)中,所述碳源为聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚吡咯、脂肪醇聚氧乙烯、葡萄糖、蔗糖中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂、硼酸锂、偏硼酸锂、乳酸锂、硝酸锂、草酸锂或氧化锂中的至少一种。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述铁源为硝酸铁、硝酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、柠檬酸铁、氧化铁或四氧化三铁中的至少一种。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述第一次烧结的升温速率为 $1\text{-}10^\circ\text{C}/\text{min}$,第一次烧结的时间为 $4\text{-}20\text{h}$;步骤(2)中,所述第二次烧结的升温速率为 $1\text{-}10^\circ\text{C}/\text{min}$,第二次烧结的时间为 $4\text{-}12\text{h}$ 。

7. 一种电池,其特征在于,包括权利要求1-2任一项所述的改性锂离子电池正极材料。

改性锂离子电池正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,具体涉及改性锂离子电池正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 由于锂离子电池在充电过程中,锂离子从正极脱出嵌入到负极,放电是锂离子负极迁移到正极,但是在循环过程中会在正极材料表面形成CEI膜(表面电解质界面膜)和在负极材料表面形成SEI膜(固体电解质界面膜),这个过程导致原始材料里面的活性锂消耗,降低了充放电效率。为了提高充放电效率,可以在正极或者负极添加一种改性锂离子电池材料,例如在负极材料里面加入锂粉、锂箔和在正极材料中加入高容量的含锂氧化物,包括富锂化合物、基于转化反应的纳米复合材料和二元锂化合物等,以解决活性锂的消耗而导致的不可逆容量损失。与高难度、高投入的负极工艺相比,正极中添加一种改性锂离子电池材料工艺简单方便。

[0003] 在改性锂离子电池正极材料中, Li_5FeO_4 是一种安全可靠,成本相对较低,能在首次充电时释放大量锂离子,并且释放锂离子后的产物活性极低,不会发生再次嵌锂或者溶解,可以显著的改善锂离子电池循环效率和能量密度,因此是一种极有潜力的理想改性锂离子电池正极材料。但是,常见的 Li_5FeO_4 纯度低、粒径差异大、且自身不导电,严重影响其电化学活性的发挥,以及在空气中不稳定,需要在惰性气氛中保存及使用,且制备条件一般都是液相、化学气相沉积或者高温长时间固相烧结,制备的工艺复杂,不易工业化生产。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种改性锂离子电池正极材料及其制备方法和应用,该材料为掺杂和包覆碳的团聚体改性锂离子电池正极材料,可以阻隔 Li_5FeO_4 表面与空气中水和二氧化碳直接接触,消除或缓解改性锂离子电池正极材料表面的“空气敏感效应”。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种改性锂离子电池正极材料,其化学式为 $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{@C}$;所述改性锂离子电池正极材料是一种团聚体,所述团聚体由类球形粒子团聚而成。

[0007] 团聚体是指制备方法中的步骤(1)粉碎物料经过烧结之后形成类球形的小颗粒再生长团聚在一起就形成了团聚体。

[0008] $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{@C}$ 中的C一部分碳掺杂在 Li_5FeO_4 里面,有一部分碳包覆在 Li_5FeO_4 的表面,是由于碳源混在粉碎物料表面,经过第二次烧结,粉碎物料长大,一部分就掺杂在 Li_5FeO_4 里面,有一部分碳包覆在 Li_5FeO_4 的表面。

[0009] 优选地,所述改性锂离子电池正极材料的平均粒径为 $1.0-10\mu\text{m}$,比表面积为 $3.0-15.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0010] 优选地,所述类球形粒子的粒径为 $10-500\text{nm}$ 。

[0011] 优选地,所述改性锂离子正极材料在充电电压范围2.8-4.25V,0.23C电流密度充放电,充电比容量为645-655mAh/g,放电比容量为2.1-2.6mAh/g。

[0012] 优选地,所述改性锂离子正极材料中碳的质量百分数为1-18%。

[0013] 一种改性锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 将锂源和铁源混合,进行第一次烧结,粉碎,得到粉碎物料;

[0015] (2) 将所述粉碎物料与碳源混合,进行第二次烧结,粉碎,过筛,得到改性锂离子电池正极材料;所述锂源中的锂与铁源中的铁的摩尔比为(5.0-6.0):1;第二次烧结的温度为450-750℃;所述粉碎物料的粒度D50为1.0-5.0μm。

[0016] 优选地,步骤(1)中,所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂、硼酸锂、偏硼酸锂、乳酸锂、硝酸锂、草酸锂或氧化锂中的至少一种。

[0017] 优选地,步骤(1)中,所述铁源为硝酸铁、硝酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、柠檬酸铁、氧化铁或四氧化三铁中的至少一种。

[0018] 优选地,步骤(1)中,所述锂源中的锂与铁源中的铁的摩尔比为(5.0-6.0):1。

[0019] 优选地,步骤(1)中,所述第一次烧结的气氛为氧气、氮气、氩气、氦气、氖气中的至少一种。

[0020] 优选地,步骤(2)中,所述第二次烧结的气氛为氧气、氮气、氩气、氦气、氖气中的至少一种。

[0021] 优选地,步骤(1)中,所述第一次烧结的升温速率为1℃-10℃/min,第一次烧结的温度为400-750℃,第一次烧结的时间为4-20h。

[0022] 进一步优选地,所述第一次烧结的温度为400-500℃,第一次烧结的时间4-15h。

[0023] 优选地,步骤(1)中,所述粉碎采用的设备为气流粉碎机、机械磨中的一种。

[0024] 优选地,步骤(2)中,所述碳源为聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚吡咯、脂肪醇聚氧乙烯、葡萄糖、蔗糖、导电石墨、乙炔黑、碳纤维、科琴黑、碳纳米管、石墨烯中的至少一种。

[0025] 进一步优选地,所述碳源为聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚吡咯、脂肪醇聚氧乙烯、葡萄糖、蔗糖中的至少一种。

[0026] 优选的,步骤(2)中,所述碳源的含量为改性锂离子正极材料的质量分数为1-25%。

[0027] 优选地,步骤(2)中,所述第二次烧结的升温速率为1℃-10℃/min,第二次烧结的温度450-750℃,第二次烧结的时间4-12h。

[0028] 进一步优选地,所述第二次烧结的温度为450-550℃,第二次烧结的时间4-10h。

[0029] 优选的,步骤(2)中,所述过筛是过300目震动筛。

[0030] 一种电池,包括上述的改性锂离子电池正极材料。

[0031] 相对于现有技术,本发明的有益效果如下:

[0032] (1) 本发明制备的是掺杂和包覆碳的团聚体改性锂离子正极材料(由于粉碎物料的颗粒很小为1.0-5.0μm,碳源混在粉碎物料表面,经过第二次烧结,粉碎物料长大,因此,有一部分碳掺杂在材料里面,有一部分碳包覆在材料的表面),包覆的碳可以阻隔 Li_5FeO_4 (改性锂离子正极材料)表面与空气中水和二氧化碳直接接触,消除或缓解改性锂离子正极材料表面的“空气敏感效应”,改善了材料在空气中的稳定性;掺杂的碳起到导电的作用。上述团聚体的次级粒子为大小均一的类球形,类球形颗粒较小,在充电电压范围2.8-4.25V,

0.23C电流密度充放电,充电比容量为645-655mAh/g,放电比容量为2.1-2.6mAh/g。

[0033] (2) 本发明通过提高材料的电子电导率和缩短锂离子的迁移距离,改善改性锂离子正极材料的倍率性能。导电性(电子电导率)是通过烧结,在改性锂离子正极材料的表面和中间原位生长一层碳材料,改善材料的电子电导。缩短锂离子的迁移距离主要是通过控制破碎和烧结过程,得到团聚态的改性锂离子正极材料。上述方式改善材料的导电性和离子迁移速率,在充电电压范围2.8-4.25V,0.23C电流密度充放电,充电比容量为645-655mAh/g,放电比容量为2.1-2.6mAh/g,充电比容量高,放电比容量低并且完成脱锂后材料迅速失活,这样有效改善电池充放电过程中消耗的活性锂,达到改善锂离子电池循环性能。

附图说明

[0034] 图1为实施例1制备的改性锂离子正极材料的XRD图;

[0035] 图2为实施例1制备的改性锂离子正极材料的SEM图;

[0036] 图3为对比例1制备的改性锂离子正极材料的SEM图;

[0037] 图4为对比例2制备的改性锂离子正极材料的SEM图;

[0038] 图5为对比例3制备的改性锂离子正极材料的SEM图;

[0039] 图6为实施例1、对比例1、对比例2和对比例3制备的改性锂离子正极材料的充电曲线图。

具体实施方式

[0040] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0041] 实施例1

[0042] 本实施例的改性锂离子正极材料的制备方法,具体实验步骤如下:

[0043] (1) 将单水氢氧化锂和氧化铁按照Li:Fe摩尔比为5.5:1比例称量物料,之后放到混合机中混合均匀,得到混合物料;

[0044] (2) 将步骤(1)中得到的混合物料,在氧气条件下,进行第一次烧结,升温至450℃,保温4h,之后升温到480℃,保温12h,升温速率是5℃/min,降温程序是随炉冷却至室温,气流磨粉碎,得到粒度D50为2μm左右的细粉;

[0045] (3) 将步骤(2)中的细粉与葡萄糖按照质量比为10:1的比例称量物料,混合,在氮气保护下,进行第二次烧结,升温至700℃,保温6h,升温速率5℃/min,降温程序是随炉冷却至室温,之后过300目筛,得到碳掺杂和包覆的改性锂离子正极材料,物相XRD分析如图1所示,形貌如图2所示。

[0046] 图1为本发明实施例1制得的碳掺杂和包覆改性锂离子正极材料的XRD图;由图1可知材料测的主相与 Li_5FeO_4 的PDF卡片对应,材料中的碳酸锂的峰强比较弱,碳材料与锂源反应生成碳酸锂副产物的含量少,说明根据实施例1方案制备的样品是比较纯的物质。

[0047] 图2是实施例1制得的碳掺杂和包覆改性锂离子正极材料的SEM图,从图中可以看出材料主要是以团聚体形式存在,次级颗粒的粒子尺寸小,材料的表面均匀的包覆一层碳

材料,这使其在高倍率充电下,材料具有更高比容量和更低的充电电压平台,同时碳均匀的包覆在材料的表面,也增加了材料在空气下的稳定性。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例的改性锂离子正极材料的制备方法,具体实验步骤如下:

[0050] (1) 将单水氢氧化锂和氧化铁按照Li:Fe摩尔比为6.0:1比例称量物料,之后放到混合机中混合均匀,得到混合物料;

[0051] (2) 将步骤(1)中得到的混合物料,在氧气条件下,进行第一次烧结,升温至450℃,保温4h,之后升温到480℃,保温12h,升温速率是5℃/min,降温程序是随炉冷却至室温,气流磨粉碎,得到粒度D50为2μm左右的细粉;

[0052] (3) 将步骤(2)中的细粉与葡萄糖按照质量比为10:1的比例称量物料,混合,在氮气保护下,进行第二次烧结,升温至700℃,保温6h,升温速率5℃/min,降温程序是随炉冷却至室温,之后过300目筛,得到碳掺杂和包覆的改性锂离子正极材料。

[0053] 实施例3

[0054] 本实施例的改性锂离子正极材料的制备方法,具体实验步骤如下:

[0055] (1) 将单水氢氧化锂和氧化铁按照Li:Fe摩尔比为5.8:1比例称量物料,之后放到混合机中混合均匀,得到混合物料;

[0056] (2) 将步骤(1)中得到的混合物料,在氧气条件下,进行第一次烧结,升温至450℃,保温4h,之后升温到480℃,保温12h,升温速率是5℃/min,降温程序是随炉冷却至室温,气流磨粉碎,得到粒度D50为2μm左右的细粉;

[0057] (3) 将步骤(2)中的细粉与葡萄糖按照质量比为10:1的比例称量物料,混合,在氮气保护下,进行第二次烧结,升温至700℃,保温6h,升温速率5℃/min,降温程序是随炉冷却至室温,之后过300目筛,得到碳掺杂和包覆的改性锂离子正极材料。

[0058] 对比例1

[0059] 对比例1步骤与实施例1相比,将实施例1步骤(1)中的Li:Fe摩尔比为7:1。

[0060] 对比例1方法得到的改性锂离子正极材料的SEM如图3所示。

[0061] 对比例2

[0062] 对比例2的材料制备与实施例1相比,将实施例步骤(2)中的破碎粒度D50粉碎控制15μm。

[0063] 对比例2方法得到的改性锂离子正极材料的SEM如图4所示。

[0064] 对比例3

[0065] 对比例3的改性锂离子正极材料的制备与实施例1相比,将实施例1步骤(3)中的烧结温度改为800℃保温12h。

[0066] 图3为对比例1制备的改性锂离子正极材料的SEM图,从图中可以看出,材料的颗粒尺寸较大,材料的表面碳源少,主要是过高的锂与碳源反应生成更多的碳酸锂,引起材料比容量降低和搅浆凝胶等不利的情况。

[0067] 图4为对比例2制备的改性锂离子正极材料的SEM图,由于没有粉碎,烧结之后,材料的颗粒较大,材料的锂离子从材料内部脱出阻力大,充电的比容量低。

[0068] 图5为对比例3制备的改性锂离子正极材料的SEM图,过高的第二次烧结温度,材料的颗粒长大,材料表面的碳源变成二氧化碳降低碳含量,导致材料的比容量明显降低。

[0069] 将实施例1和对比例1-3制备的改性锂离子正极材料、导电剂SP、粘结剂PVDF和溶剂NMP混合,将混合液搅拌,得到料浆,料浆均匀地涂布铝箔上,烘干后切片,将切好的正极片、电解液和隔膜组装成纽扣电池,静止后测试电池的电化学性能,测试参考电流密度 $1C=600\text{mA/g}$ 。

[0070] 图6为实施例1和对比例1-3制备材料的扣电充电比容量-电压曲线(横坐标为比容量,纵坐标为电压),也说明实施例1制备的样品的电压平台低,比容量高。

[0071] 实施例1和对比例1-3改性锂离子正极材料扣式半电池首圈测试结果,如表1所示:

[0072] 表1

[0073]

	充电容量 (mAh/g) (温度 25°C , $4.25\text{V}/0.23\text{C}$)	放电容量 (mAh/g) (温度 25°C , $4.25\text{V}/0.23\text{C}$)
实施例 1	649.7	2.3
对比例 1	574.4	4.5
对比例 2	543.9	6.8
对比例 3	429.1	6.5

[0074] 表1为实施例1和对比例1-3的改性锂离子正极材料的首圈的充电比容量,实施例1在电压为 $2.8-4.25\text{V}$,以 0.23C 电流密度测的充电比容量为 649.74mAh/g ,放电比容量为 2.3mAh/g ,这样可以达到更好改善锂离子电池循环性能,优于对比例1-3。改性锂离子电池材料通过对配锂、烧结和粉碎等工序控制制备出含碳的结构稳定的改性锂离子电池正极材料。

[0075] 本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

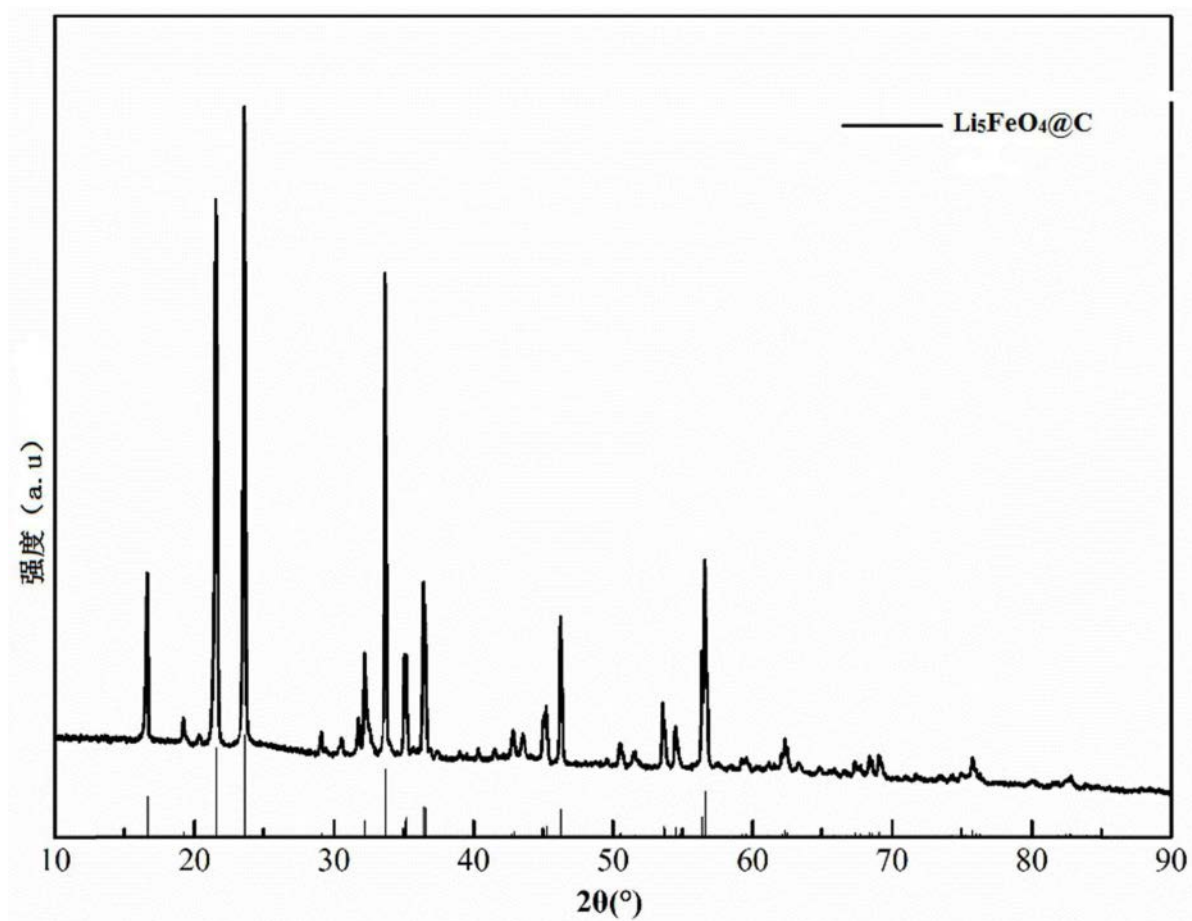


图1

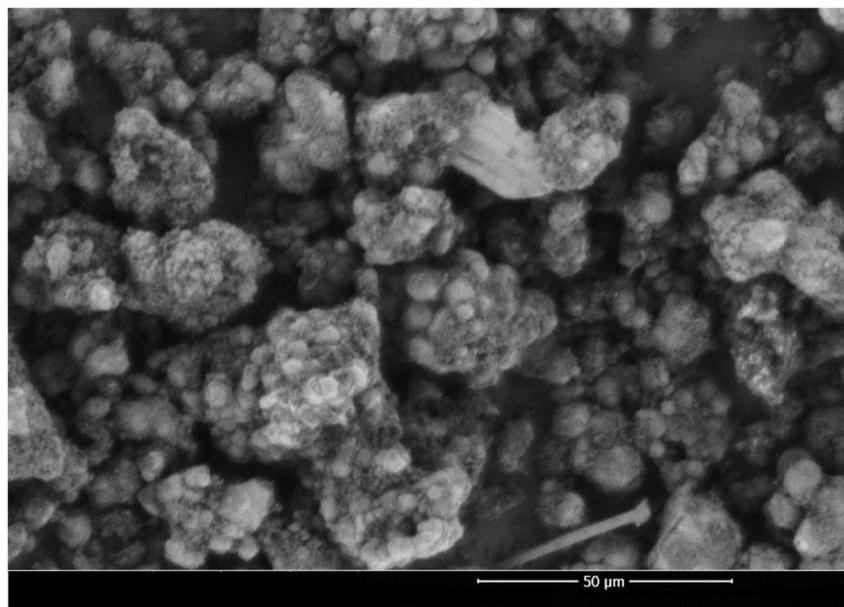


图2

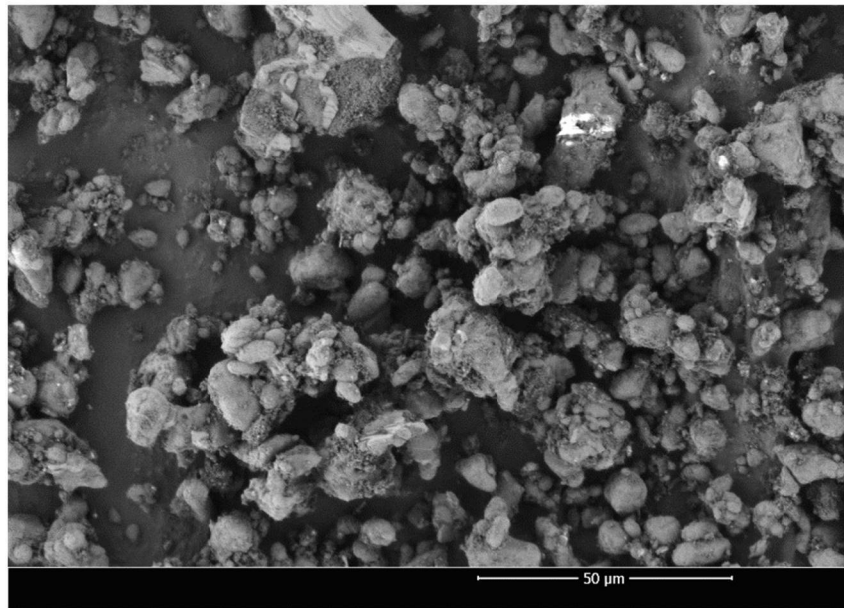


图3

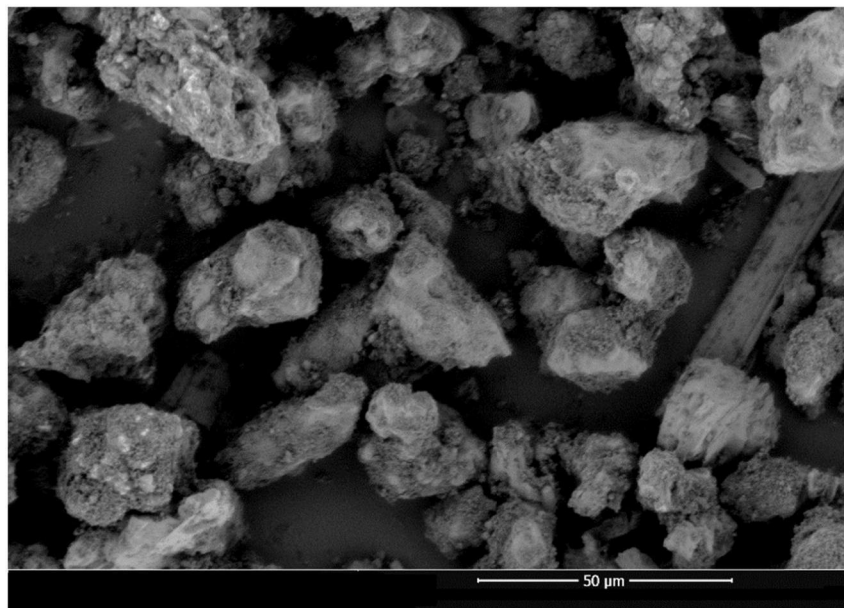


图4

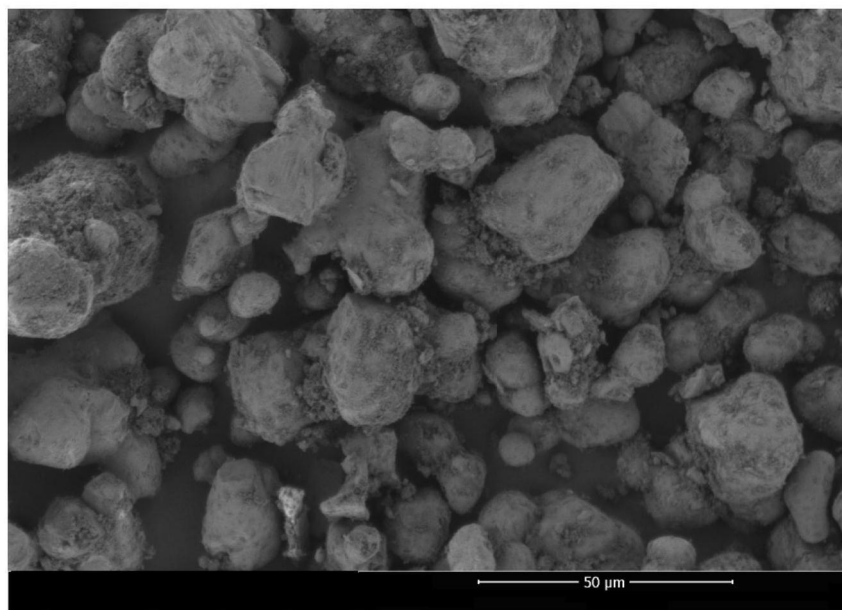


图5

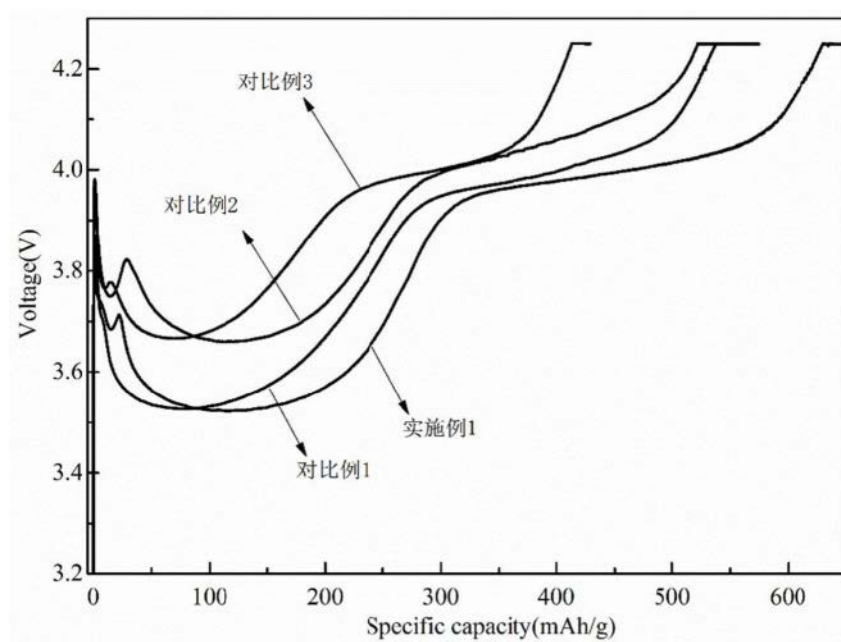


图6