



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111048766 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911379617.8

(22)申请日 2019.12.27

(71)申请人 惠州亿纬锂能股份有限公司
地址 516006 广东省惠州市仲恺高新区惠
风七路38号

(72)发明人 王超 何巍 刘金成 胡帅
徐秋红 袁晶 谭小芳

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

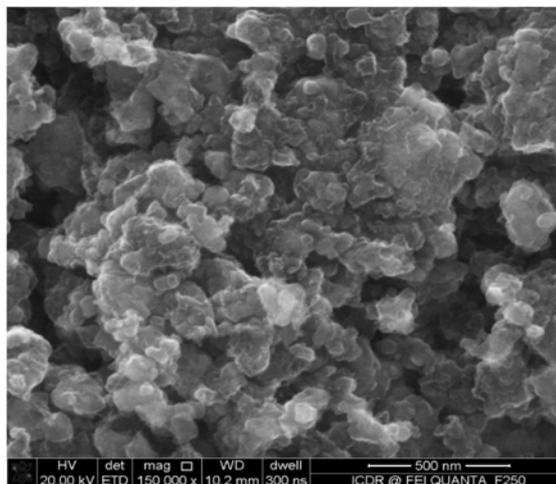
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

一种硅酸铁锂/碳正极材料及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明涉及一种硅酸铁锂/碳正极材料及其制备方法和用途。所述正极材料包括硅酸铁锂及碳,所述碳存在于硅酸铁锂颗粒表面和颗粒之间;所述硅酸铁锂的通式为 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Si}_z\text{O}_4$,其中, $1.7 < x < 2.3, 0.6 < y < 1.2, 0.9 < z < 1.1$;所述正极材料中,碳的含量为3-20wt%。本发明提供的正极材料中,硅酸铁锂晶格中存在缺陷,提高体相中载流子浓度,改善载流子的迁移速率,进而提高所述正极材料的电化学性能。本发明提供的制备方法操作简单,原料简单易得,经济环保,成本低廉,易于产业化。



1. 一种硅酸铁锂/碳正极材料,其特征在于,所述正极材料包括硅酸铁锂及碳,所述碳存在于硅酸铁锂颗粒表面和颗粒之间;

所述硅酸铁锂的通式为 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Si}_z\text{O}_4$,其中, $1.7 < x < 2.3$, $0.6 < y < 1.2$, $0.9 < z < 1.1$;

所述正极材料中,碳的含量为3-20wt%。

2. 根据权利要求1所述的硅酸铁锂/碳正极材料,其特征在于, $1.9 < x < 2.1$, $0.9 < y < 1.0$, $0.95 < z < 1.05$;

优选地, $2.0 < x < 2.3$, $0.95 < y < 1.05$, $0.95 < z < 1.05$;

优选地,所述正极材料中,碳的含量为5-15wt%。

3. 根据权利要求1或2所述的硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将锂源、铁源和硅源按锂、铁和硅元素的摩尔比为 $x:y:z$ 配料后与碳源混合,得到混合物,其中, $1.7 < x < 2.3$, $0.6 < y < 1.2$, $0.9 < z < 1.1$,控制碳源的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量为3-20wt%;

(2) 将步骤(1)中得到的混合物在惰性气氛中,进行一次热处理,得到中间产物;

(3) 将步骤(2)中得到的中间产物在惰性气氛中,进行二次热处理,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述锂源包括碳酸锂、硝酸锂、醋酸锂、氢氧化锂、氯化锂、柠檬酸锂、草酸锂、氟化锂、磷酸锂、硫酸锂、甲醇锂或异丙醇锂中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(1)所述铁源包括草酸亚铁、硝酸铁、氯化铁、硫酸铁、氧化铁或氢氧化铁中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(1)所述硅源包括二氧化硅、正硅酸四乙酯或硅酸锂中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(1)所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、淀粉、沥青、柠檬酸、草酸、琥珀酸、炭黑、碳纳米管、碳纤维、无定形碳、石墨烯或碳量子点中的任意一种或至少两种的组合;

优选地, $1.9 < x < 2.1$, $0.9 < y < 1.0$, $0.95 < z < 1.05$;

优选地, $2.0 < x < 2.3$, $0.95 < y < 1.05$, $0.95 < z < 1.05$;

优选地,控制碳源的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量为5-15wt%。

5. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述混合的方式为球磨;

优选地,所述球磨的时间为10-20h;

优选地,所述球磨的转速为300-600r/min;

优选地,步骤(1)包括:将锂源、铁源、硅源和碳源在分散剂的条件下混合,然后干燥;

优选地,所述分散剂包括水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇或丙酮中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述干燥的温度为80-120℃,所述干燥的时间为12-24h。

6. 根据权利要求3-5任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述一次热处理的温度分别为300-500℃,优选为350-450℃;

优选地,步骤(2)所述一次热处理的时间为1-5h,优选为1.5-3h;

优选地,步骤(2)所述一次热处理的升温速率为1-10°C/min;

优选地,步骤(2)所述惰性气氛的气体包括氮气、氩气或氦气中的任意一种或至少两种的组合。

7. 根据权利要求3-6任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述二次热处理的温度为600-900°C,优选为700-850°C;

优选地,步骤(3)所述二次热处理的时间为6-12h,优选为7-10h;

优选地,步骤(3)所述二次热处理的升温速率为1-10°C/min;

优选地,步骤(3)所述惰性气氛的气体包括氮气、氩气或氦气中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求3-7任一项所述的制备方法,其特征在于,所述方法还包括在步骤(2)所述一次热处理和步骤(3)所述二次热处理之前分别进行研磨和/或压片;

优选地,步骤(2)和步骤(3)中所述研磨的时间独立地为1-2h;

优选地,步骤(2)和步骤(3)中所述压片的压力独立地为8-15Mpa。

9. 根据权利要求3-8任一项所述的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按锂、铁、硅元素的摩尔比为 $x:y:z$,将锂源、铁源、硅源配料后与碳源在分散液中混合球磨10-20h,球磨机转速为300-600r/min,其中 $1.7 < x < 2.3$, $0.6 < y < 1.2$, $0.9 < z < 1.1$,控制碳源的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量为3-20wt%;

(2) 将球磨好的湿料在恒温箱中80-120°C干燥12-24h;

(3) 将干燥好的混料研磨1-2h后,以8-15Mpa压片,在惰性氛围下以1-10°C/min的升温速率升至300-500°C,保温1-5h,得到中间产物;

(4) 将中间产物再次研磨1-2h,以8-15Mpa压片,在惰性氛围下以1-10°C/min的升温速率升至600-900°C下保温6-12h,得到所述的正极材料。

10. 一种锂离子电池极片,其特征在于,所述极片包括如权利要求1或2所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

一种硅酸铁锂/碳正极材料及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体地涉及一种硅酸铁锂/碳正极材料及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于能量密度大、使用寿命长、无记忆效应、绿色环保而广泛应用于电子产品、交通运输、航宇以及军事领域。目前,商业化的锂离子电池正极材料主要有过渡金属氧化物型正极材料(LiMO_2 , $M=\text{Co}$ 、 Mn 、 Ni),但是 Co 、 Ni 成本高、污染大,而锰基材料比容量低、循环性能差;另一类正极材料是橄榄石型的 LiFePO_4 ,具有良好的结构稳定性和循环性、原材料来源广泛、价格低廉且无环境污染等优点,但是其应用受限于能量密度低、低温性能差、一致性不好等问题。这些商业化的正极材料在能量密度、功率密度、安全性能或是生产成本方面逐渐无法满足市场,尤其是新能源汽车和大规模储能系统市场的需求。开发高能量密度、高安全性、低成本、无污染的新型正极材料具有重要的研究意义和经济价值。硅酸铁锂($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$)由于其理论比容量高达 $330\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、安全性好、成本低、绿色无污染等优势而广受关注,有望成为未来高容量锂离子电池正极材料之一。然而, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 存在着电子导电率低($\sim 10^{-14}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),锂离子扩散速率较小等问题。

[0003] 目前,改善 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 电子与离子导电率的策略主要包括碳包覆、纳米化和掺杂。Yan等以抗坏血酸为碳源,采用sol-gel法制备了碳包覆的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料(Yan Z, Cai S, Miao L, et al. Synthesis and characterization of in situ carbon-coated $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 511 (1) :0-106.),碳包覆层可以有效地改善 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电子导电率,提高其电化学性能。Xu等采用水热法制备了具有中空球形的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料(Xu Y, Shen W, Zhang A, et al. Template-free hydrothermal synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ hollow spheres as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (32) :12982.),其比表面积高,锂离子传输距离短,有利于提高材料的电化学性能。Qu等采用Mg掺杂策略提高了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的离子电导,降低了其电荷转移电阻(Long Qu, Dong Luo, Shaohua Fang, et al. Mg-doped $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ as high-performance cathode material for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2016, 307:69-76.)。

[0004] CN109280993A公开一种静电纺丝技术合成硅酸铁锂纳米纤维的方法。该发明静电纺丝技术合成硅酸铁锂纳米纤维的方法为:取聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入乙醇中,溶解后得到A溶液;取锂源、铁源、硅源加入N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,溶解后得到B溶液;将A溶液和B溶液混合,搅拌,得纺丝液;将纺丝液进行静电纺丝、烘干、空烧、在惰性气氛条件下烧结,得到硅酸铁锂纳米纤维。该方法制备的硅酸铁锂($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$)纳米纤维直径可控,为制备硅酸铁锂提供了一种新的方法。

[0005] CN102723488A公开一种高倍率性能钒掺杂硅酸铁锂正极材料 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ 及其制备方法,先将 V_2O_5 或 NH_4VO_3 溶解于草酸酒精溶液中,再将锂盐、铁盐和硅源在酒精溶液

中混合后添加到草酸酒精溶液中,将混合溶液转移到回流体系中回流,将蒸发酒精得到粉末与碳源在丙酮介质中球磨后烘干得到前驱体粉,再经烧结,冷却、过筛后得到钒掺杂硅酸铁锂正极材料。该发明通过固相烧结对材料进行钒掺杂的同时在材料颗粒表面包覆一层无定形碳,一方面减小颗粒之间的接触电阻,另一方面改善材料的本征电导率提高材料的锂离子扩散系数,使得材料在高倍率循环时产生的电荷及时传递给其它硅酸铁锂晶粒或集流体,抑制因电荷传递受阻引起的电压滞后现象。

[0006] 然而,碳包覆主要是改善材料颗粒表面以及颗粒之间的电子传输能力,对于颗粒内部的电子传输改善效果较小;纳米化的实现通常需要采用特殊的制备工艺,比如水热法、超临界技术法、静电纺丝等,这些制备方法条件要求苛刻、操作复杂、成本高,不利于产业化;离子掺杂则需要引入新的原料,增加采购成本。

[0007] 因此,如何能够提高硅酸铁锂体相的电子导电率和离子导电率,改善其倍率性能和循环稳定性,同时制备方法操作简单,成本较低,易于产业化,成为目前亟待解决的问题。

发明内容

[0008] 鉴于现有技术中存在的问题,本发明提供一种硅酸铁锂/碳正极材料及其制备方法和用途,所述制备方法通过控制原料配比实现材料晶格中的缺陷调控,提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 电子和离子导电率,改善硅酸铁锂正极材料的电化学性能;所述制备方法操作简单,原料简单易得,经济环保,成本低廉,易于产业化。

[0009] 为达此目的,本发明提出以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供一种硅酸铁锂/碳正极材料,所述正极材料包括硅酸铁锂及碳,所述碳存在于硅酸铁锂颗粒表面和颗粒之间;所述硅酸铁锂的通式为 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Si}_z\text{O}_4$,其中, $1.7 < x < 2.3$, $0.6 < y < 1.2$, $0.9 < z < 1.1$;所述正极材料中,碳的含量为3-20wt%。

[0011] 本发明提供的硅酸铁锂/碳正极材料中,x可以是1.72、1.8、1.9、2、2.2或2.29等;y可以是0.61、0.7、0.8、1、1.1或1.18等;z可以是0.91、1、或1.09等;所述碳的含量可以是3wt%、5wt%、8wt%、10wt%、15wt%、18wt%或20wt%等。

[0012] 本发明提供的硅酸铁锂/碳正极材料,所述正极材料的硅酸铁锂晶格中存在缺陷,所述缺陷包括空位、过量和间隙等缺陷,例如在锂位形成空位、在铁位形成空位等,可以提高硅酸铁锂材料体相中的载流子浓度,改善载流子的迁移速率,进而提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料体相中的电子和离子导电率;所述碳存在于硅酸铁锂颗粒表面和颗粒之间,用于提高硅酸铁锂颗粒表面和颗粒之间的导电率,进而提高所述硅酸铁锂/碳正极材料的容量,改善所述正极材料的倍率性能和循环稳定性等电化学性能。

[0013] 优选地, $1.9 < x < 2.1$, $0.9 < y < 1.0$, $0.95 < z < 1.05$,以铁空位缺陷为主;例如,x可以是1.95、2或2.05等;y可以是0.95、0.97或0.99等;z可以是0.98、1或1.02等;所述x、y和z的范围,使得所述硅酸铁锂/碳正极材料中以铁空位缺陷为主,所述缺陷提高了材料晶格中载流子浓度,降低硅酸铁锂材料的禁带宽度,减小载流子的跃迁势垒,提高材料体相电子导电率。

[0014] 优选地, $2.0 < x < 2.3$, $0.95 < y < 1.05$, $0.95 < z < 1.05$,以锂过量或锂间隙缺陷为主;例如,x可以是2.05、2.1、2.2或2.95等;y可以是0.97、0.99或1;z可以是0.98、0.99或1等;所述x、y和z的范围,使得所述硅酸铁锂/碳正极材料中以锂过量或锂间隙缺陷为主,所述缺陷提

高了材料中锂离子的迁移能力。

[0015] 优选地,所述正极材料中,碳的含量为5-15wt%,例如可以是5wt%、8wt%、10wt%、12wt%或15wt%等,所述碳可以提高硅酸铁锂颗粒表面和颗粒之间的电子导电率。

[0016] 第二方面,本发明提供一种如上述第一方面所述的硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0017] (1) 将锂源、铁源和硅源按锂、铁和硅元素的摩尔比为 $x:y:z$ 配料后与碳源混合,得到混合物,其中, $1.7 < x < 2.3$, $0.6 < y < 1.2$, $0.9 < z < 1.1$,控制碳源的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量为3-20wt%;

[0018] (2) 将步骤(1)中得到的混合物在惰性气氛中,进行一次热处理,得到中间产物;

[0019] (3) 将步骤(2)中得到的中间产物在惰性气氛中,进行二次热处理,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0020] 本发明提供的硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,通过控制锂源、铁源、硅源和碳源的摩尔比,制备非化学计量比的硅酸铁锂/碳正极材料,实现缺陷调控,改善硅酸铁锂/碳的电化学性能,例如加入过量的锂源,使得 $2 < x < 2.3$,在所述硅酸铁锂/碳正极材料中引入锂过量或者锂间隙缺陷;减少铁源的加入量,使得 $0.6 < y < 1.0$,在所述硅酸铁锂/碳正极材料中铁空位。所述制备方法操作简单,原料简单易得,经济环保,成本低廉,易于产业化,对硅酸铁锂的推广与商业化具有重要的意义。

[0021] 本发明提供的制备方法中,所述锂、铁和硅元素的摩尔比可以是1.8:0.9:1.0、1.8:0.9:1.05、1.8:0.95:1.0、1.8:1.0:1.0、1.8:1.0:1.05、1.8:1.1:1.0、2:1.1:1.0、2:1.1:1.05、2.2:1.1:1.0或2.2:1.1:1.05等,所述摩尔比能够在保证硅酸铁锂晶格结构稳定的前提下,在晶格中引入锂间隙、铁空位等缺陷以及在体相中引入离子导体硅酸锂。

[0022] 优选地,步骤(1)所述锂源包括碳酸锂、硝酸锂、醋酸锂、氢氧化锂、氯化锂、柠檬酸锂、草酸锂、氟化锂、磷酸锂、硫酸锂、甲醇锂或异丙醇锂中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性组合:碳酸锂和醋酸锂,醋酸锂和柠檬酸锂、柠檬酸锂和碳酸锂,磷酸锂和硫酸锂,氟化锂和氯化锂等。

[0023] 优选地,步骤(1)所述铁源包括草酸亚铁、硝酸铁、氯化铁、硫酸铁、氧化铁或氢氧化铁中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性组合:草酸亚铁和氧化铁,硝酸铁和硫酸铁,硝酸铁和氯化铁等。

[0024] 优选地,步骤(1)所述硅源包括二氧化硅、正硅酸四乙酯或硅酸锂中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性组合:二氧化硅和正硅酸四乙酯,正硅酸四乙酯和硅酸锂等。

[0025] 优选地,步骤(1)所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、淀粉、沥青、柠檬酸、草酸、琥珀酸、炭黑、碳纳米管、碳纤维、无定形碳、石墨烯或碳量子点中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性组合:葡萄糖和蔗糖,柠檬酸和草酸,碳纳米管和碳纤维,石墨烯和碳量子点,沥青和炭黑等。但并不限于上述列举的物质,其他本领域常用的可达到相同效果的碳源也可用于本发明。

[0026] 优选地, $1.9 < x < 2.1$, $0.9 < y < 1.0$, $0.95 < z < 1.05$,例如, x 可以是1.95、2或2.05等; y 可以是0.95、0.97或0.99等; z 可以是0.98、1或1.02等;所述 x 、 y 和 z 的范围,使得所述硅酸铁锂/碳正极材料中以铁空位缺陷为主,所述缺陷提高了材料晶格中载流子浓度,降低硅酸铁

锂材料的禁带宽度,减小载流子的跃迁势垒的浓度,进而提高所述材料的电子导电率。

[0027] 优选地, $2.0 < x < 2.3$, $0.95 < y < 1.05$, $0.95 < z < 1.05$, 例如, x 可以是 2.05、2.1、2.2 或 2.95 等; y 可以是 0.97、0.99 或 1 等; z 可以是 0.98、0.99 或 1 等; 所述 x 、 y 和 z 的范围, 使得所述硅酸铁锂/碳正极材料中以锂过量或锂间隙缺陷为主, 所述缺陷提高了材料中锂离子的迁移能力, 进而提高了硅酸铁锂/碳材料的离子导电率。

[0028] 优选地, 控制碳源的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量为 5-15wt%, 例如可以是 5wt%、8wt%、10wt%、12wt% 或 15wt% 等。

[0029] 优选地, 步骤 (1) 中所述混合的方式为球磨。

[0030] 优选地, 所述球磨的时间为 10-20h, 例如可以是 10h、12h、15h、18h 或 20h 等。

[0031] 优选地, 所述球磨的转速为 300-600r/min, 例如可以是 300r/min、350r/min、380r/min、400r/min、450r/min、500r/min、550r/min、580r/min 或 600r/min 等。

[0032] 优选地, 步骤 (1) 包括: 将锂源、铁源、硅源和碳源在分散剂的条件下混合, 然后干燥。

[0033] 优选地, 所述分散剂包括水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇或丙酮中的任意一种或至少两种的组合, 其中典型但非限制性组合: 水和甲醇, 水和乙醇, 丙醇和丙酮, 水和乙二醇等。

[0034] 优选地, 所述干燥的温度为 80-120°C, 例如可以是 80°C、85°C、90°C、100°C、110°C 或 120°C 等。

[0035] 优选地, 所述干燥的时间为 12-24h, 例如可以是 12h、15h、18h、20h、22h 或 24h 等。

[0036] 优选地, 步骤 (2) 所述一次热处理的温度分别为 300-500°C, 例如可以是 300°C、350°C、380°C、400°C、450°C、480°C 或 500°C 等, 优选为 350-450°C; 若所述温度低于 300°C, 则部分原料无法充分分解, 达不到原料预处理除水、排气的目的, 不利于后续的压片热处理; 温度高于 500°C, 则已有部分硅酸铁锂生成, 再次研磨后, 会导致元素分布不均, 增加产物中的杂相, 此外, 过高的一次热处理温度有悖分步法降低煅烧温度, 减小成本的初衷。

[0037] 优选地, 步骤 (2) 所述一次热处理的时间为 1-5h, 例如可以是 1h、1.5h、2h、3h、4h、4.5h 或 5h 等, 优选为 1.5-3h; 若所述时间短于 1h, 原料分解反应不完全; 时间长于 5h, 延长处理时间, 增加生产成本。

[0038] 优选地, 步骤 (2) 所述一次热处理的升温速率为 1-10°C/min, 例如可以是 1°C/min、1.5°C/min、2°C/min、4°C/min、7°C/min、9°C/min 或 10°C/min 等; 若所述升温速率小于 1°C/min, 增加热处理时间; 升温速率大于 10°C/min, 导致原料分解反应剧烈, 粉体飞溅, 不利于生产安全。

[0039] 优选地, 步骤 (2) 所述惰性气氛的气体包括氮气、氩气或氦气中的任意一种或至少两种的组合, 其中典型但非限制性组合: 氮气和氩气, 氮气和氦气。

[0040] 优选地, 步骤 (3) 所述二次热处理的温度为 600-900°C, 例如可以是 600°C、650°C、680°C、700°C、750°C、800°C、850°C 或 900°C 等。优选为 700-850°C; 若所述温度低于 600°C, 会导致产物的结晶度低, 存在 FeO、Li₂SiO₃ 或 Fe₂SiO₄ 等杂相, 影响材料的容量和倍率性能; 温度高于 900°C, 产物的颗粒尺寸过大, 不利材料中锂离子的传输。

[0041] 优选地, 步骤 (3) 所述二次热处理的时间为 6-12h, 例如可以是 6h、6.5h、7h、9h、11h、11.5h 或 12h 优选为 7-10h; 若所述时间短于 6h, 则反应不充分, 产物中存在杂相; 时间

长于12h,则颗粒粒径过大。

[0042] 优选地,步骤(3)所述二次热处理的升温速率为1-10°C/min,例如可以是1°C/min、1.5°C/min、2°C/min、4°C/min、7°C/min、9°C/min或10°C/min等;若所述升温速率小于1°C/min,则会导致晶粒充分生长,致使材料颗粒尺寸过大大,影响材料的倍率性能,此外生产效率低,增加成本;升温速率大于10°C/min,则会导致材料内外反应不均匀,恶化材料的循环性能。

[0043] 本发明中,采用分步加热的方法,制备所述硅酸铁锂/碳正极材料,分步加热能够保证原料间的充分反应,减小杂相的生成。同时,相比于一步热处理,分步热处理可以降低第二步热处理时间,降低生产成本。

[0044] 优选地,步骤(3)所述惰性气氛的气体包括氮气、氩气或氦气中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性组合:氮气和氩气,氮气和氦气。

[0045] 优选地,所述方法还包括在步骤(2)所述一次热处理和步骤(3)所述二次热处理之前分别进行研磨和/或压片。

[0046] 优选地,步骤(2)和步骤(3)中所述研磨的时间独立地为1-2h,例如可以是1h、1.5h或2h等,步骤(2)研磨2h,步骤(3)可以研磨1h,两步骤之间相互不影响。

[0047] 优选地,步骤(2)和步骤(3)中所述压片的压力独立地为8-15Mpa,例如可以是8Mpa、9Mpa、10Mpa、12Mpa、14Mpa或15Mpa等。

[0048] 本发明中,碳源的加入、压片和分步加热可以减少所述硅酸铁锂/碳正极材料中杂相的产生,减小颗粒粒径,提高所述硅酸铁锂/碳正极材料的倍率性能和容量。

[0049] 作为本发明提供的进一步优选地制备方法,包括以下步骤:

[0050] (1) 按锂、铁、硅元素的摩尔比为x:y:z,将锂源、铁源、硅源配料后与碳源在分散液中混合球磨10-20h,球磨机转速为300-600r/min,其中 $1.7 < x < 2.3$, $0.6 < y < 1.2$, $0.9 < z < 1.1$,控制碳源的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量为3-20wt%;

[0051] (2) 将球磨好的湿料在恒温箱中80-120°C干燥12-24h;

[0052] (3) 将干燥好的混料研磨1-2h后,以8-15Mpa压片,在惰性氛围下以1-10°C/min的升温速率升至300-500°C,保温1-5h,得到中间产物;

[0053] (4) 将中间产物再次研磨1-2h,以8-15Mpa压片,在惰性氛围下以1-10°C/min的升温速率升至600-900°C下保温6-12h,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0054] 第三方面,本发明提供一种锂离子电池极片,所述极片包括如上述第一方面所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0055] 本发明提供的锂离子电池极片,通过采用具有晶格缺陷的硅酸铁锂/碳正极材料,具有导电性高,结构稳定性好,加工性能好等优势。

[0056] 与现有技术相比,本发明至少有以下有益效果:

[0057] (1) 本发明提供的硅酸铁锂/碳正极材料,在所述正极材料的硅酸铁锂晶格中引入缺陷,提高体相中的载流子浓度,改善载流子的迁移速率,进而提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料体相中的电子和离子导电率;碳的引入,一方面可以改善所述正极材料颗粒表面以及颗粒之间的电子传输能力,另一方面,可以减少所述正极材料中杂相的产生,减小颗粒粒径,提高其容量和倍率性能;示例性地,本发明提供的硅酸铁锂/碳正极材料,在1.5-4.7Vvs. Li^+/Li 电位窗口内,在 $32\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,首圈放电比容量高达 $221\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,较常规的硅酸铁锂提高

了23%；

[0058] (2) 本发明提供的硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,通过控制原料的摩尔比,制备非化学计量比的硅酸铁锂/碳正极材料,实现缺陷调控,改善硅酸铁锂/碳的电化学性能;所述制备方法操作简单,原料简单易得,经济环保,成本低廉,易于产业化,对硅酸铁锂的推广与商业化具有重要的意义;

[0059] (3) 本发明提供的锂离子电池极片,通过采用具有晶格缺陷的硅酸铁锂/碳正极材料,具有导电性高,结构稳定性好,加工性能好等优势。

附图说明

[0060] 图1是实施例1制备的硅酸铁锂/碳正极材料的SEM图。

[0061] 图2是实施例1和对比例1制备的硅酸铁锂/碳正极材料的XRD图。

[0062] 图3是实施例1和对比例1制备的硅酸铁锂/碳正极材料首圈充放电曲线。

[0063] 图4是实施例1和对比例1制备的硅酸铁锂/碳正极材料的电化学阻抗谱曲线。

[0064] 图5是实施例1和对比例1制备的硅酸铁锂/碳正极材料的循环性能曲线。

具体实施方式

[0065] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0066] 实施例1

[0067] 本实施例提供一种硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0068] (1) 按锂、铁和硅元素的摩尔比为2:0.95:1,将碳酸锂、草酸亚铁和二氧化硅配料后,与葡萄糖在分散液中混合球磨15h,球磨机转速为500r/min,控制葡萄糖的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量为10wt%;

[0069] (2) 将球磨好的湿料在恒温箱中100℃干燥18h;

[0070] (3) 将干燥好的混料研磨1.5h后,以12Mpa压片,在惰性氛围下以5℃/min的升温速率升至400℃,保温2h,得到中间产物;

[0071] (4) 将中间产物再次研磨2h,以10Mpa压片,在惰性氛围下以2℃/min的升温速率升至700℃下保温8h,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0072] 本实施例制备的硅酸铁锂/碳正极材料中存在铁空位缺陷,碳含量为10wt%。

[0073] 本实施例制备得到的硅酸铁锂/碳正极材料,进行SEM表征,表征结果如图1所示。从图中可以看出,所述硅酸铁锂/碳正极材料颗粒均匀。

[0074] 实施例2

[0075] 本实施例提供一种硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0076] (1) 按锂、铁和硅元素的摩尔比为2.1:0.98:1,将醋酸锂、硝酸铁、正硅酸四乙酯配料后,与沥青在分散液中混合球磨10h,球磨机转速为300r/min,控制沥青的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量为20wt%;

[0077] (2) 将球磨好的湿料在恒温箱中80℃干燥24h;

[0078] (3) 将干燥好的混料研磨1h后,以8Mpa压片,在惰性氛围下以1℃/min的升温速率升至300℃,保温1.5h,得到中间产物;

[0079] (4) 将中间产物再次研磨1.5h,以10Mpa压片,在惰性氛围下以10℃/min的升温速

率升至600℃下保温6h,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0080] 本实施例制备的硅酸铁锂/碳正极材料中存在锂间隙和锂过量缺陷,碳含量为20wt%。

[0081] 实施例3

[0082] 本实施例提供一种硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0083] (1) 按锂、铁和硅元素的摩尔比为2:1.2:1,将氯化锂、氯化铁和硅酸锂配料后,与炭黑在分散液中混合球磨20h,球磨机转速为600r/min,控制炭黑的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量在5wt%;

[0084] (2) 将球磨好的湿料在恒温箱中120℃干燥12h;

[0085] (3) 将干燥好的混料研磨2h后,以15Mpa压片,在惰性氛围下以10℃/min的升温速率升至500℃,保温1h,得到中间产物;

[0086] (4) 将中间产物再次研磨2h,以15Mpa压片,在惰性氛围下以5℃/min的升温速率升至900℃下保温12h,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0087] 本实施例制备的硅酸铁锂/碳正极材料中存在铁过量缺陷,碳含量为5wt%。

[0088] 实施例4

[0089] 本实施例提供一种硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0090] (1) 按锂、铁、硅元素的摩尔比为2.05:0.9:1.0,将氟化锂、氧化铁和正硅酸四乙酯配料后,与石墨烯在分散液中混合球磨20h,球磨机转速为500r/min,控制石墨烯的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量在15wt%;

[0091] (2) 将球磨好的湿料在恒温箱中120℃干燥12h;

[0092] (3) 将干燥好的混料研磨2h后,以15Mpa压片,在惰性氛围下以10℃/min的升温速率升至400℃,保温1h,得到中间产物;

[0093] (4) 将中间产物再次研磨2h,以15Mpa压片,在惰性氛围下以5℃/min的升温速率升至850℃下保温12h,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0094] 本实施例制备的硅酸铁锂/碳正极材料中存在铁空位和锂间隙缺陷,碳含量为15wt%。

[0095] 实施例5

[0096] 本实施例提供一种硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0097] (1) 按锂、铁、硅元素的摩尔比为2.1:1.1:1,将甲醇锂、硫酸铁和硅酸锂配料后,与碳量子点在分散液中混合球磨20h,球磨机转速为600r/min,控制碳纳米点的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量在8wt%;

[0098] (2) 将球磨好的湿料在恒温箱中120℃干燥12h;

[0099] (3) 将干燥好的混料研磨2h后,以12Mpa压片,在惰性氛围下以10℃/min的升温速率升至350℃,保温1h,得到中间产物;

[0100] (4) 将中间产物再次研磨2h,以10Mpa压片,在惰性氛围下以5℃/min的升温速率升至800℃下保温12h,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0101] 本实施例制备的硅酸铁锂/碳正极材料中存在锂间隙和铁过量缺陷,碳含量为8wt%。

[0102] 实施例6

[0103] 本实施例提供一种硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0104] (1) 按锂、铁、硅元素的摩尔比为2.0:0.95:1,将硫酸锂、硫酸铁和二氧化硅配料后,与碳纳米管在分散液中混合球磨15h,球磨机转速为450r/min,控制碳纳米管的加入量使得硅酸铁锂/碳正极材料中碳的含量在10wt%;

[0105] (2) 将球磨好的湿料在恒温箱中120℃干燥12h;

[0106] (3) 将干燥好的混料研磨2h后,以8Mpa压片,在惰性氛围下以10℃/min的升温速率升至200℃,保温1h,得到中间产物;

[0107] (4) 将中间产物再次研磨2h,以10Mpa压片,在惰性氛围下以5℃/min的升温速率升至950℃下保温12h,得到所述的硅酸铁锂/碳正极材料。

[0108] 本实施例制备的硅酸铁锂/碳正极材料中存在铁空位和锂间隙缺陷,碳含量为10wt%。

[0109] 实施例7

[0110] 与实施例1相比,区别仅在于,将步骤(3)中的温度替换为320℃。

[0111] 实施例8

[0112] 与实施例1相比,区别仅在于,将步骤(4)中的温度替换为480℃。

[0113] 实施例9

[0114] 与实施例1相比,区别仅在于,将步骤(3)中的温度替换为630℃。

[0115] 实施例10

[0116] 与实施例1相比,区别仅在于,将步骤(3)中的温度替换为970℃。

[0117] 对比例1

[0118] 与实施例1相比,区别仅在于,将步骤(1)中锂、铁和硅元素的摩尔比替换为2:1:1。

[0119] 将实施例1与本对比例制备的硅酸铁锂/碳正极材料,进行XRD、充放电、循环性能和电化学阻抗性能的测试,充放电和循环性能的测试使用LAND测试系统(CT2001A),电位窗口为1.5-4.7V,电流密度为 $32\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,测试温度为25℃;电化学阻抗使用电化学工作站(Bio-logic SA),在3V电位下测试,所使用的扰动电压为5mV,频率范围为0.01Hz-100kHz,测试结果如图2-5所示。

[0120] 从图2可以看出,与实施例1制备的正极材料相比,对比例1得到的正极材料含有杂相硅酸铁和氧化铁,这主要是由于高温煅烧过程中,存在锂挥发现象,导致对比例1的正极材料中锂缺少,促使硅酸铁与氧化铁杂相的产生。这些非电化学活性杂相的存在,不利于材料容量的发挥。

[0121] 从图3-5可以看出,实施例1制备的正极材料的电化学性能优于对比例1,这是因为实施例1采用的锂、铁和硅元素的摩尔比为2:0.95:1,较对比例采用的锂、铁和硅元素的摩尔比为2:1:1,使得所述正极材料,具有更高的电子和离子导电率。

[0122] 对比例2

[0123] 与实施例1相比,区别仅在于,将步骤(1)中未加入碳源。

[0124] 硅酸铁锂/碳正极材料性能的评价

[0125] 将上述各实施例和对比例制备的正极材料,进行电化学性能包括充放电、循环性能、倍率性能测试和材料电导率的测试,测试方法如下:电化学测试使用LAND测试系统(CT2001A),电位窗口为1.5-4.7V,电流密度为 $32\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,测试温度为25℃;材料电导率测试

是将粉末材料压制成直径10mm、厚度为1-2mm的圆片后,使用四探针测试仪测试块体的电导率。

[0126] 测试结果如表1所述。

[0127] 表1

	正极材料的电导率 ($S \cdot cm^{-1}$)	首次放电容量 ($mAh \cdot g^{-1}$)	100 圈循环后的放 电容量 ($mAh \cdot g^{-1}$)
[0128] 实施例 1	6.2×10^{-3}	221	178
实施例 2	1.4×10^{-3}	211	165
实施例 3	4.7×10^{-3}	215	170
实施例 4	2.8×10^{-3}	208	166
实施例 5	5.7×10^{-3}	217	169
[0129] 实施例 6	7.4×10^{-4}	202	152
实施例 7	6.0×10^{-3}	219	175
实施例 8	6.1×10^{-3}	220	177
实施例 9	5.5×10^{-3}	214	160
实施例 10	7.3×10^{-3}	206	163
对比例 1	3.3×10^{-5}	180	141
对比例 2	2.7×10^{-8}	154	131

[0130] 通过表1可以看出以下几点:

[0131] (1) 综合实施例1-10可以看出,实施例1-10通过控制锂源、铁源、硅源和碳源的摩尔比,制备非化学计量比的硅酸铁锂/碳正极材料,其电导率为 7.4×10^{-4} - $6.2 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$,在 $32mA \cdot g^{-1}$ 电流密度下,首次放电容量为202-221 $mAh \cdot g^{-1}$,100圈循环后的放电容量为152-178 $mAh \cdot g^{-1}$,由此说明实施例1-10制备的硅酸铁锂/碳正极材料具有较大的电导率、较高的容量和优良的循环稳定性;

[0132] (2) 综合实施例1-6可以看出,实施例1-5采用一次热处理和二次热处理的温度分别在300-500 $^{\circ}C$ 和600-900 $^{\circ}C$ 之间,较实施例6采用一次热处理和二次热处理的温度分别为200 $^{\circ}C$ 和1000 $^{\circ}C$,实施例6得到的硅酸铁锂/碳正极材料,电导率为 $7.4 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$,在 $32mA \cdot g^{-1}$ 电流密度下,首次放电容量为202 $mAh \cdot g^{-1}$,100圈循环后的放电容量为152 $mAh \cdot g^{-1}$,明显低于实施例1-5得到的硅酸铁锂/碳正极材料,由此说明,实施例1-5的一次热处理和二次热处理的温度更有利于获得电化学性能优异的硅酸铁锂/碳正极材料;

[0133] (3) 综合实施例1与实施例7-实施例8可以看出,实施例1采用的一次热处理温度为

400℃, 实施例7和8采用的一次热处理温度分别为320℃和480℃, 实施例7和实施例8制备的硅酸铁锂/碳正极材料, 电导率分别为 $6.0 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $6.1 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在 $32 \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 首次放电容量分别为 $219 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $220 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100圈循环后的放电容量分别为 $175 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $177 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显低于实施例1得到的硅酸铁锂/碳正极材料, 由此说明, 实施例1的一次热处理温度更有利于获得电化学性能优异的硅酸铁锂/碳正极材料;

[0134] (4) 综合实施例1与实施例9-实施例10可以看出, 实施例1采用的二次热处理温度为700℃, 实施例9和10采用的二次热处理温度分别为630℃和900℃, 实施例9和实施例10制备的硅酸铁锂/碳正极材料, 电导率分别为 $5.5 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $7.3 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在 $32 \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 首次放电容量分别为 $214 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $206 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100圈循环后的放电容量分别为 $160 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $163 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显低于实施例1得到的硅酸铁锂/碳正极材料, 由此说明, 实施例1的二次热处理温度更有利于获得电化学性能优异的硅酸铁锂/碳正极材料;

[0135] (5) 综合实施例1和对比例1可以看出, 实施例1采用锂、铁和硅元素的摩尔比为2:0.95:1, 较对比例1采用锂、铁和硅元素的摩尔比为2:1:1, 得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 正极材料, 电导率为 $3.3 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在 $32 \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 首次放电容量为 $180 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100圈循环后的放电容量为 $141 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显低于实施例1制备的硅酸铁锂/碳正极材料, 由此说明, 实施例1采用锂、铁和硅元素的摩尔比制备的硅酸铁锂/碳正极材料的性能优于对比例1;

[0136] (6) 综合实施例1和对比例2可以看出, 对比例2未加入碳源, 得到的硅酸铁锂的电导率为 $2.7 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在 $32 \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 首次放电容量为 $154 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100圈循环后的放电容量为 $131 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显低于实施例1制备的硅酸铁锂/碳正极材料, 由此说明, 实施例1碳源的引入, 提高所述正极材料的导电率和倍率性能。

[0137] 综上, 本发明提供的硅酸铁锂/碳正极材料, 所述正极材料的硅酸铁锂晶格中存在缺陷, 可以提高硅酸铁锂材料体相中的载流子浓度, 改善载流子的迁移速率, 进而提高 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料体相中的电子和离子导电率; 碳的引入, 一方面可以改善所述正极材料颗粒表面以及颗粒之间的电子传输能力, 另一方面, 可以减少所述正极材料中杂相的产生, 减小颗粒粒径, 改善所述正极材料的倍率性能, 提高其容量。本发明提供的硅酸铁锂/碳正极材料的制备方法, 通过控制锂源、铁源、硅源和碳源的摩尔比, 制备非化学计量比的硅酸铁锂/碳正极材料, 实现缺陷调控; 所述制备方法操作简单, 原料简单易得, 经济环保, 成本低廉, 易于产业化, 对硅酸铁锂的推广与商业化具有重要的意义。

[0138] 申请人声明, 本发明通过上述实施例来说明本发明的详细结构特征, 但本发明并不局限于上述详细结构特征, 即不意味着本发明必须依赖上述详细结构特征才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了, 对本发明的任何改进, 对本发明所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、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。

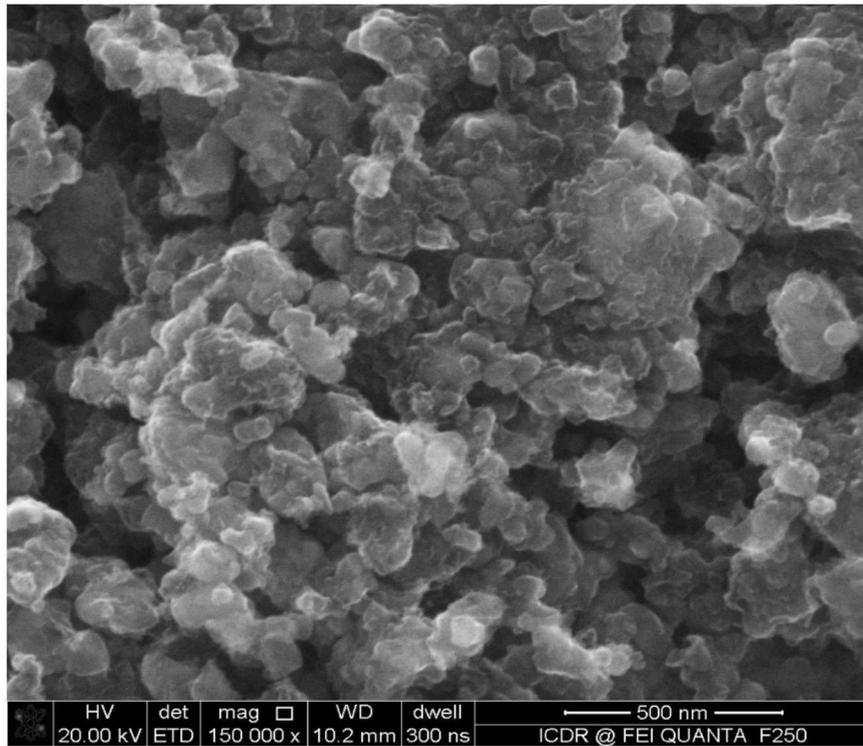


图1

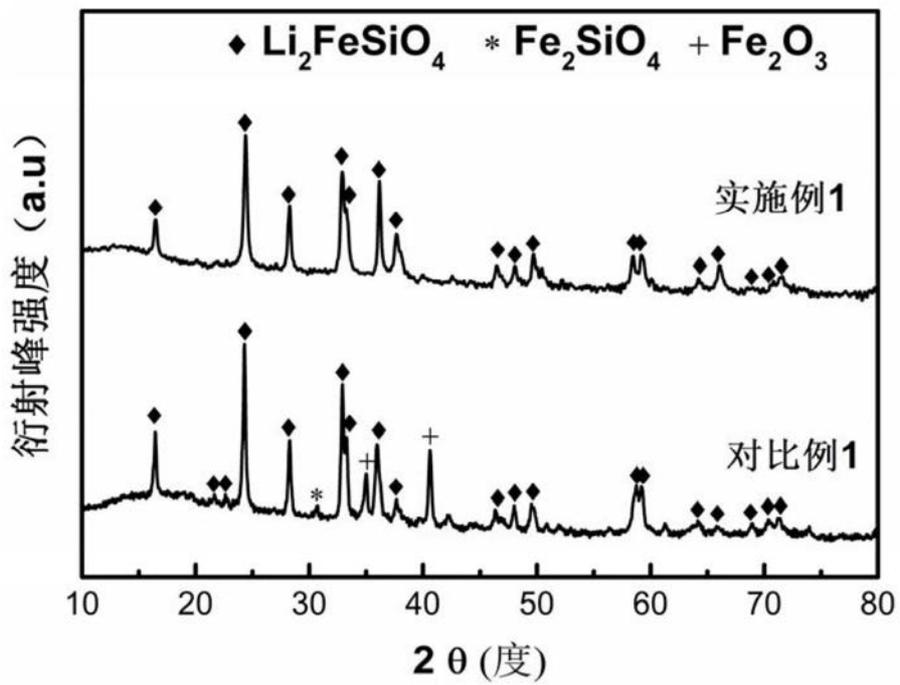


图2

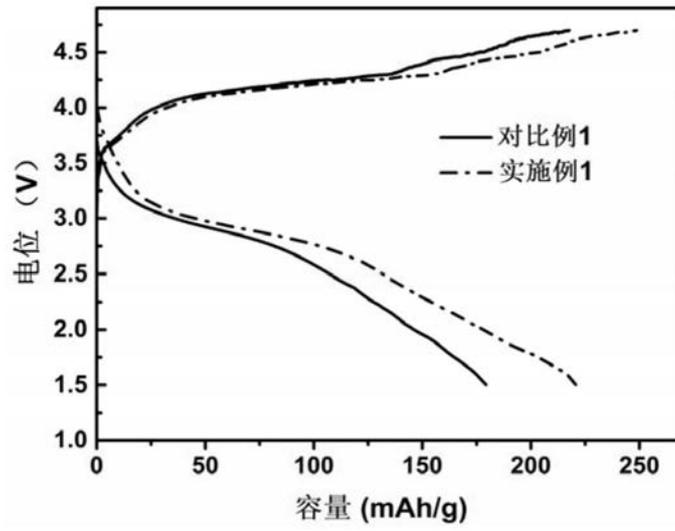


图3

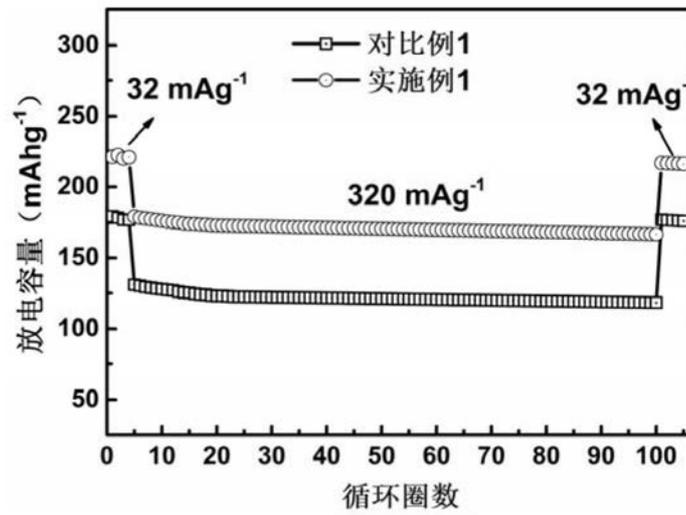


图4

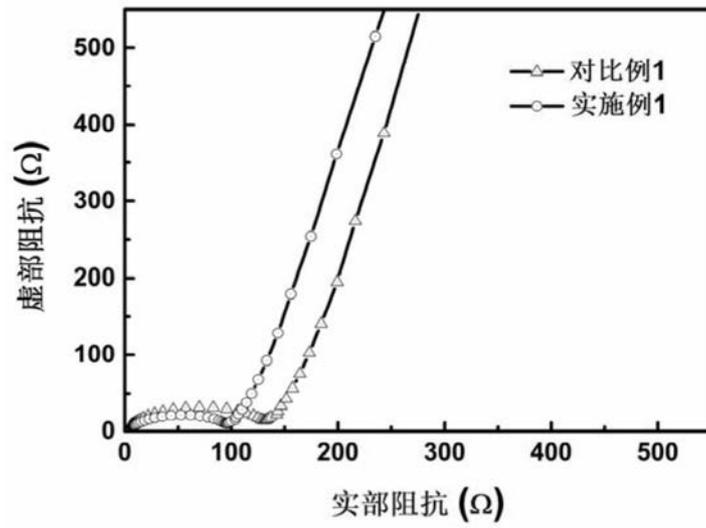


图5