



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110858641 A

(43)申请公布日 2020.03.03

(21)申请号 201810962938.X

(22)申请日 2018.08.22

(71)申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

(72)发明人 魏昊 焦晓朋 李世彩 韩晓燕
甘永青

(74)专利代理机构 北京英创嘉友知识产权代理
事务所(普通合伙) 11447

代理人 耿超 王浩然

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

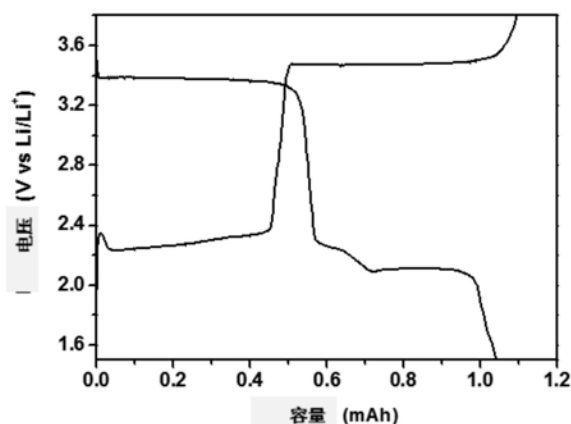
权利要求书1页 说明书14页 附图7页

(54)发明名称

锂离子电池的正极材料及其制备方法、锂离子电池

(57)摘要

本公开涉及一种锂离子电池的正极材料及其制备方法、锂离子电池,该正极材料包括磷酸铁锂骨架、碳包覆层、硫包覆层和金属硫化物壳层,碳包覆层包覆在磷酸铁锂骨架的内部孔道壁和外表面上,硫包覆层填充在磷酸铁锂骨架的内部孔道并包覆在碳包覆层上,金属硫化物壳层包覆在硫包覆层上。本公开的制备方法包括:S1、将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架与液态硫接触;S2、将具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂在有机溶剂中与金属前驱体在回流条件下接触。本公开的锂离子电池包括负极材料和所述的正极材料。本公开的正极材料能有效抑制多硫化物的溶出,本公开的电池容量和循环性能进一步得到显著提高。



1. 一种锂离子电池的正极材料,其特征在于,该正极材料包括磷酸铁锂骨架、碳包覆层、硫包覆层和金属硫化物壳层,所述碳包覆层包覆在磷酸铁锂骨架的内部孔道壁和外表面上,所述硫包覆层填充在所述磷酸铁锂骨架的内部孔道并包覆在所述碳包覆层上,所述金属硫化物壳层包覆在所述硫包覆层上。

2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述磷酸铁锂骨架的直径为50~500nm;所述碳包覆层在所述磷酸铁锂骨架的外表面处的厚度为0.1~50nm;所述硫包覆层在所述磷酸铁锂骨架的外表面处的厚度为0.5~100nm;所述金属硫化物壳层的厚度为0.01~3nm。

3. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,相对于100重量份的磷酸铁锂,碳的含量为0.5~10重量份,硫的含量为2~70重量份,所述金属硫化物壳层中的金属的含量为0.1~5重量份。

4. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述磷酸铁锂为橄榄石相磷酸铁锂;所述金属硫化物壳层中的金属包括铁、钴、镍、铜、锌、锰、钛和银中的至少一种。

5. 一种制备锂离子电池的正极材料的方法,其特征在于,该方法包括:

S1、将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架与液态硫接触,以使得液态硫进入磷酸铁锂骨架的内部孔道并包覆在所述碳包覆层的表面,得到具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂;

S2、将所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂在有机溶剂中与金属前驱体在回流条件下接触,使所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂外表面形成金属硫化物薄层外壳。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,相对于100重量份的所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架,液态硫的用量为1.5~75重量份,所述金属前驱体的用量为0.15~5.4重量份。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤S1中所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架与液态硫接触的接触条件包括:温度为150~200摄氏度,时间为12~24小时。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤S2中所述回流条件包括:温度为80~150摄氏度,时间为1~12小时。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤S2中所述有机溶剂为醇或醚。

10. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤S2中所述金属前驱体中的金属包括铁、钴、镍、铜、锌、锰、钛和银中的至少一种;且所述金属前驱体为氯化物、氟化物、硫酸盐、硝酸盐、乙酰丙酮配合物和羰基配合物中的至少一种。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,所述金属前驱体包括硝酸铁、氯化钴、硝酸镍、硫酸铜、氟化锌、二氯化钛、氯化银、乙酰丙酮锰和羰基铁中的至少一种。

12. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:将步骤S1中所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架研磨后再进行所述与液态硫接触。

13. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:将步骤S2中所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂研磨后再进行所述在有机溶剂中与金属前驱体在回流条件下接触。

14. 根据权利要求5-13中任意一项所述方法制备得到的锂离子电池的正极材料。

15. 一种锂离子电池,其特征在于,该锂离子电池包括负极材料和权利要求1-4或权利要求14中任意一项所述的正极材料。

锂离子电池的正极材料及其制备方法、锂离子电池

技术领域

[0001] 本公开涉及锂离子电池,具体地,涉及一种锂离子电池的正极材料及其制备方法、锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池是作为新能源汽车的首选储能设备,占据了市场的统治地位,未来还将会在电网储能等多个领域发挥重要作用。已经被广泛商用的锂离子电池主要基于锂离子在电极材料晶格中的嵌入脱嵌过程,以及在液态电解质中的传输过程。作为传统正极材料,层状岩盐相和尖晶石相过渡金属氧化物被广泛的研究和改良,从而不断提高各项性能指标以满足市场对于锂电池的要求。近年来,相对于负极材料的进步,正极材料的研究相对滞后,已经成为制约锂离子电池整体性能提升的重要因素。

[0003] 由于受到理论容量的限制(170mAh/g),通过成分和工艺优化,从而提高磷酸铁锂(LiFePO_4)容量的潜力已经比较有限。在专利CN201711056759.1中,以磷酸铁、锂化合物和葡萄糖作为前驱体,通过喷雾干燥的方法制备得到磷酸铁锂/碳复合正极材料,比容量达到150mAh/g。为了提高磷酸铁锂的电子电导率和离子电导率,需要减小产物平均粒径并对表面进行碳包覆处理,同时,形成的二次颗粒中存在大量孔隙,降低了产物的容量和压实密度。非活性物质的加入也降低了正极材料的实际容量。另一方面,基于化学反应的锂离子电池正极材料,含硫正极材料具有较高的理论容量(1675mAh/g)、低成本的优势,具有很大的实用化潜力。针对硫的低电导率,在专利CN201280054690.8中,将预先制备的氧化石墨烯与硫混合得到复合正极材料,采用化学沉积和低温热处理方法在氧化石墨烯片材上得到均匀的硫涂层。氧化石墨烯和可溶性多硫化物之间的相互作用显示出锂/硫电池的高可逆容量950~1400mAh/g,并在0.1C下稳定的循环50次。氧化石墨烯尽管具有很高电导率,但是表面含氧官能团与多硫化物的结合效果并不理想,在50次循环中发生了明显的容量衰减。此外,碳材料本身在硫的电压区间内并不能发生锂离子的嵌入脱嵌过程,不能提供任何额外容量。在专利CN201410399926.2中,利用硫纳米颗粒作为模板,采用正硅酸乙酯包覆纳米多孔二氧化硅,能够抑制多硫化物的溶出,但是二氧化硅作为绝缘体,导电性极差,对硫的限制作用仅依靠密实壳层的阻隔作用,效果并不明显。在专利CN201210083178.8中,采用水热模板法制备多孔磷酸铁锂,进而采用气态硫与多孔磷酸铁锂相复合的办法,将硫单质引入孔道结构中,制备得到复合材料。

[0004] 如何进一步提高锂离子电池的容量和循环性能是目前亟待解决的技术问题。

发明内容

[0005] 本公开的目的是提供一种锂离子电池的正极材料及其制备方法、锂离子电池,本公开电池的容量和循环性能显著提高。

[0006] 第一方面,本公开提供一种锂离子电池的正极材料,该正极材料包括磷酸铁锂骨架、碳包覆层、硫包覆层和金属硫化物壳层,所述碳包覆层包覆在磷酸铁锂骨架的内部孔道

壁和外表面上,所述硫包覆层填充在所述磷酸铁锂骨架的内部孔道并包覆在所述碳包覆层上,所述金属硫化物壳层包覆在所述硫包覆层上。

[0007] 可选地,所述磷酸铁锂骨架的直径为50~500nm;所述碳包覆层在所述磷酸铁锂骨架的外表面处的厚度为0.1~50nm;所述硫包覆层在所述磷酸铁锂骨架的外表面处的厚度为0.5~100nm;所述金属硫化物壳层的厚度为0.01~3nm。

[0008] 可选地,相对于100重量份的磷酸铁锂,碳的含量为0.5~10重量份,硫的含量为2~70重量份,所述金属硫化物壳层中的金属的含量为0.1~5重量份。

[0009] 可选地,所述磷酸铁锂为橄榄石相磷酸铁锂;所述金属硫化物壳层中的金属包括铁、钴、镍、铜、锌、锰、钛和银中的至少一种。

[0010] 第二方面,本公开提供一种制备锂离子电池的正极材料的方法,该方法包括:S1、将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架与液态硫接触,以使得液态硫进入磷酸铁锂骨架的内部孔道并包覆在所述碳包覆层的表面,得到具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂;S2、将所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂在有机溶剂中与金属前驱体在回流条件下接触,使所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂外表面形成金属硫化物薄层外壳。

[0011] 可选地,相对于100重量份的所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架,液态硫的用量为1.5~75重量份,所述金属前驱体的用量为0.15~5.4重量份。

[0012] 可选地,步骤S1中所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架与液态硫接触的接触条件包括:温度为150~200摄氏度,时间为12~24小时。

[0013] 可选地,步骤S2中所述回流条件包括:温度为80~150摄氏度,时间为1~12h。

[0014] 可选地,步骤S2中所述有机溶剂为醇或醚。

[0015] 可选地,步骤S2中所述金属前驱体中的金属包括铁、钴、镍、铜、锌、锰、钛和银中的至少一种;且所述金属前驱体为氯化物、氟化物、硫酸盐、硝酸盐、乙酰丙酮配合物和羰基配合物中的至少一种。

[0016] 可选地,所述金属前驱体包括硝酸铁、氯化钴、硝酸镍、硫酸铜、氟化锌、二氯化钛、氯化银、乙酰丙酮锰和羰基铁中的至少一种。

[0017] 可选地,所述方法还包括:将步骤S1中所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架研磨后再进行所述与液态硫接触。

[0018] 可选地,所述方法还包括:将步骤S2中所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂研磨后再进行所述在有机溶剂中与金属前驱体在回流条件下接触。

[0019] 第三方面,本公开提供根据上述方法制备得到的锂离子电池的正极材料。

[0020] 第四方面,本公开提供一种锂离子电池,该锂离子电池包括负极材料和上述的正极材料。

[0021] 本公开的正极材料通过原位形成金属硫化物壳层有效抑制硫和多硫化物的溶出,包覆有金属硫化物壳层的正极材料组装成的电池的容量可以进一步提高,本公开电池的循环性能也得到显著提升。

[0022] 本公开的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0023] 附图是用来提供对本公开的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具

体实施方式一起用于解释本公开,但并不构成对本公开的限制。在附图中:

- [0024] 图1是实施例1中电池D1的充放电曲线图。
- [0025] 图2是实施例1中电池D1的循环曲线图。
- [0026] 图3是实施例1中正极材料S1的XRD衍射曲线。
- [0027] 图4是实施例1中正极材料S1的热失重曲线图。
- [0028] 图5-7是实施例1中正极材料S1的扫描电镜照片。
- [0029] 图8-12是实施例1中正极材料S1的EDS mapping不同元素分布照片。
- [0030] 图13是实施例1中正极材料S1的氮气吸脱附曲线图。
- [0031] 图14是对比例1中正极材料S0-1的氮气吸脱附曲线图。
- [0032] 图15是对比例2中正极材料S0-2的氮气吸脱附曲线图。

具体实施方式

[0033] 以下结合附图对本公开的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开,并不用于限制本公开。

[0034] 本公开发明人在研究中发现,将硫单质引入磷酸铁锂的孔道结构中,制备得到的复合材料,虽然孔道结构能够一定程度地抑制多硫化物的溶出,在合适的电压区间内,磷酸铁锂也能够贡献一部分容量,但在循环20次之后,锂离子电池的容量降低约15%,说明仅靠磷酸铁锂的开放孔道结构并不能有效阻止多硫化物的溶出,无法满足动力电池的循环性能要求。

[0035] 第一方面,本公开提供一种锂离子电池的正极材料,该正极材料可以包括磷酸铁锂骨架、碳包覆层、硫包覆层和金属硫化物(M_2S_n)壳层,所述碳包覆层可以包覆在磷酸铁锂骨架的内部孔道壁和外表面上,所述硫包覆层可以填充在所述磷酸铁锂骨架的内部孔道并包覆在所述碳包覆层上,所述金属硫化物壳层可以包覆在所述硫包覆层上。

[0036] 其一,本公开的正极材料,基于有碳包覆层的磷酸铁锂骨架,硫填充在了所述磷酸铁锂骨架的内部孔道并包覆在所述碳包覆层上,通过在预先包覆了碳层的磷酸铁锂骨架上引入高容量的硫,磷酸铁锂材料为了保证充放电性能,在合成过程中需要引入碳包覆层充当导电剂。后续加入的硫由于在碳表面的浸润效果能够在骨架上进一步形成均匀的包覆层。碳层同时作为两种活性物质的导电剂,有效提高正极材料的容量,进而可以提高由正极材料的循环性能;其二,本公开的正极材料中金属硫化物壳层将硫紧密地包覆在材料内部,作为由最外部的金属硫化物壳层密封包覆的体系,本公开的正极材料中没有孔隙,解决了硫从正极材料中溶出的问题,进而避免了电池充放电过程中发生硫的穿梭效应而影响电池的循环性能,能够更好地发挥硫对电池容量的提高作用,进而能够进一步提高电池的循环性能;其三,碳包覆的磷酸铁锂骨架能够提高电子电导率,磷酸铁锂三维连通的骨架结构还能够充当锂离子传输通道,进而能提高充放电过程中的库伦效率;并且在放电过程中,硫和锂离子结合产生的多硫化物可以通过金属硫化物壳层被限制在磷酸铁锂骨架内,显著抑制了因为“穿梭效应”引起的容量损失,提升了正极材料的循环效率。

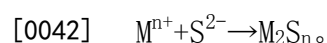
[0037] 根据本公开的第一方面,所述磷酸铁锂骨架的直径可以为50~500nm;所述碳包覆层在所述磷酸铁锂骨架的外表面处的厚度可以为0.1~50nm;所述硫包覆层在所述磷酸铁锂骨架的外表面处的厚度可以为0.5~100nm;所述金属硫化物壳层的厚度可以为0.01~

3nm。本公开的正极材料通过引入硫并对硫进行壳层密封提高了正极材料的容量,并且材料的整体体积并没有大幅度增加。

[0038] 根据本公开的第一方面,相对于100重量份的磷酸铁锂,碳的含量可以为0.5~10重量份,硫的含量可以为2~70重量份,所述金属硫化物壳层中的金属的含量可以为0.1~5重量份。本公开正极材料通过在原有磷酸铁锂骨架中引入硫作为活性物质,显著提高了复合物的整体容量,使正极材料的容量可提高30~100%;进一步的,利用后续加入金属前驱体,在硫包覆层外层原位反应生成致密的金属硫化物壳层,金属硫化物壳层能够有效抑制多硫化物在电解液中的穿梭效应,提高了正极材料的循环性能。

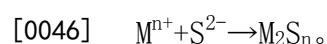
[0039] 根据本公开的第一方面,所述磷酸铁锂可以为橄榄石相磷酸铁锂;所述金属硫化物壳层中的金属(M)可以包括铁、钴、镍、铜、锌、锰、钛和银中的至少一种。所述橄榄石相磷酸铁锂内部具有丰富的三维连通管道,本公开的磷酸铁锂优选为橄榄石相磷酸铁锂,也可以为其它类型的内部具有孔道的磷酸铁锂。所述金属硫化物壳层中的金属硫化物可以包括FeS、FeS₂、Co₂S、Co₃S₄、NiS₂、Cu₂S、CuS、Cu₂S、ZnS、MnS、MnS₂、TiS₂和Ag₂S中的一种或多种。

[0040] 第二方面,本公开提供一种制备锂离子电池的正极材料的方法,该方法包括:S1、可以将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架与液态硫接触,以使得液态硫进入磷酸铁锂骨架的内部孔道并包覆在所述碳包覆层的表面,得到具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂;S2、可以将所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂在有机溶剂中与金属前驱体在回流条件下接触,可以使所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂外表面形成金属硫化物薄层外壳,发生的反应方程式可以如下所示:



[0043] 本公开的方法中所用到的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架可以为通过微波法、水热合成法、液相共沉淀法、溶胶凝胶法或高温固相反应法制备得到;液态硫用到的硫可以包括硫单质的各种同素异形体中的一种或者多种。具体地,用到的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架可以按照铁前驱体、磷前驱体、锂前驱体和碳前驱体以摩尔比1:1:(1~1.05):(0.05~0.25)混合、在有机溶剂中研磨以及惰性气氛中高温处理得到;所述铁前驱体可以为草酸亚铁或者柠檬酸亚铁,所述磷前驱体可以为磷酸氢二铵、磷酸二氢锂和磷酸二氢铵中的至少一种,所述锂前驱体可以为碳酸锂和/或磷酸二氢锂,所述碳前驱体可以为葡萄糖。碳包覆层的存在可以提高磷酸铁锂的电导率,并且能有效降低硫单质的表面张力,增加表面亲和力,熔融状态硫的粘度极低(0.00709Pa·s),步骤S2可以在密封的体系中进行,由于微孔结构的毛细管作用,可以使液态硫能够自发进入磷酸铁锂纳米微粒间隙,最终制备得到无孔隙的正极材料。在硫含量较高的情况下,部分硫在充满磷酸铁锂的多孔结构之后还会聚集在二次颗粒的外表面和颗粒间隙中,此时磷酸铁锂二次颗粒的内部多孔结构也会被硫填充。

[0044] 在本公开的方法中,所述金属硫化物壳层为原位生成,这样原位生成的金属硫化物壳层更加致密,能够更有效地防止硫和多硫化物的溶出,更加有效地抑制硫的穿梭效应,原位反应可以如下所示:



[0047] 根据本公开的第二方面,相对于100重量份的所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架,液态硫的用量可以为1.5~75重量份,所述金属前驱体的用量可以为0.15~5.4重量份。

[0048] 根据本公开的第二方面,步骤S1中所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架与液态硫接触的接触条件包括:温度可以为150~200摄氏度,时间可以为12~24小时。

[0049] 根据本公开的第二方面,步骤S2中所述回流条件包括:温度可以为80~150摄氏度,时间可以为1~12h。

[0050] 本公开的方法为低温热方法,硫可以更加分散地填充于磷酸铁锂骨架内部;本公开的方法制备过程简单,原料利用率接近100%,制备过程中无废液、废气产生,因此本公开的方法适合规模化生产。

[0051] 根据本公开的第二方面,步骤S2中所述有机溶剂可以为醇或醚。步骤S2可以在保护气氛下进行。

[0052] 根据本公开的第二方面,步骤S2中所述金属前驱体中的金属可以包括铁、钴、镍、铜、锌、锰、钛和银中的至少一种;且所述金属前驱体可以为氯化物、氟化物、硫酸盐、硝酸盐、乙酰丙酮配合物和羰基配合物中的至少一种。

[0053] 根据本公开的第二方面,所述金属前驱体可以包括硝酸铁、氯化钴、硝酸镍、硫酸铜、氟化锌、二氯化钛、氯化银、乙酰丙酮锰和羰基铁中的至少一种。进而通过本公开的方法制备得到的锂离子电池的正极材料的金属硫化物壳层可以包括FeS、FeS₂、Co₂S、Co₃S₄、NiS₂、Cu₂S、CuS、Cu₂S、ZnS、MnS、MnS₂、TiS₂和Ag₂S中的一种或多种。

[0054] 根据本公开的第二方面,所述方法还包括:可以将步骤S1中所述具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架研磨后再进行所述与液态硫接触。

[0055] 通过微波法、水热合成法和液相共沉淀法等方法得到的具有碳包覆层的磷酸铁锂往往团聚形成二次粒子,比如,以喷雾干燥法制备的磷酸铁锂粉体为例,因为磷酸铁锂的电导率较低,因此在制备过程中往往加入葡萄糖等碳源,最终高温焙烧得到的磷酸铁锂颗粒表面包覆有碳层,但是大量磷酸铁锂纳米颗粒往往团聚堆积形成较大尺寸的二次颗粒,在二次颗粒的表面也包覆了一层碳,厚度通常在5~50nm,致密的碳层使团聚形成的二次粒子中磷酸铁锂的许多孔道被堵塞,液态硫不能很好地进入孔道内部,通过所述研磨处理,团聚的二次粒子被分散,进而磷酸铁锂能够暴露出更多的孔道以使液态硫进入磷酸铁锂的内部,并且能够增大与硫的接触面积。经过研磨后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架的粒径可以为0.3~5μm,孔隙度可以为10~50%,可通过球磨的方法得到粒径、孔隙度在上述数值范围内的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架;作为优选的实施方式,经过研磨后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架的粒径可以为0.3~0.5μm,孔隙度可以为40~50%,进而经过步骤S2得到的正极材料可以有更好的性能。

[0056] 根据本公开的第二方面,所述方法还包括:可以将步骤S2中所述具有碳和硫复合包覆层的磷酸铁锂研磨后再进行所述在有机溶剂中与金属前驱体在回流条件下接触。步骤S1得到的具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂往往也会发生团聚而形成二次粒子,若直接进行步骤S2生成金属硫化物壳层则可能会使部分硫无法被包覆在金属硫化物壳层内部,在后续使用时会发生硫或多硫化物的溶出影响正极材料的循环性能。将所述具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂研磨后再进行后续的步骤S2则可以避免上述问题的产生。

[0057] 第三方面,本公开提供根据上述方法制备得到的锂离子电池的正极材料。

[0058] 第四方面,本公开提供一种锂离子电池,该锂离子电池可以包括负极材料和上述的正极材料。

[0059] 以下通过实施例进一步详细说明本公开,以下实施例仅用于说明和解释本公开,并不用于限制本公开。

[0060] 以下实施例1-11和对比例1、2中用到的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体通过如下方法制备得到:

[0061] 将草酸亚铁、磷酸氢二铵、碳酸锂和葡萄糖按照摩尔比1:1:1:0.05称取原料,并加入到一定量乙醇中使固态物料全部浸没于乙醇中,利用高能球磨机混合1h得到均匀混合物。干燥后,将混合物在氮气中加热到600摄氏度并保温8h,收集产物得到碳包覆的磷酸铁锂颗粒(即具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体)。

[0062] 得到的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体的粒径分布为100~500nm、孔隙度范围为25~55%。

[0063] 实施例1

[0064] (1) 制备正极材料:

[0065] 将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体用高能球磨机破碎30分钟,破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体的粒径分布为50~300nm、孔隙度范围为45~65%;将100重量份破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体与25重量份硫粉混合均匀后放入水热釜密封,并置于155℃烘箱中加热12小时,冷却至室温后,取出具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂进行研磨;在80℃加热搅拌条件下,将具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂粉末分散在乙醚中,加入1重量份的金属前驱体硝酸铁,搅拌回流2小时得到正极材料,洗涤烘干后标记为S1。

[0066] (2) 组装锂离子电池:

[0067] 将80重量份正极材料S1、10重量份乙炔黑和10重量份聚偏氟乙烯(PVDF)混合均匀后压片制成极片;将极片在80℃真空干燥24小时以上;以金属锂片为负极、Celgard 2400聚丙烯多孔膜为隔膜、1mol/L LiPF₆的碳酸乙烯酯(EC)和二甲基碳酸酯(DMC)的混合溶液(体积比为1:1)为电解液装配电池,所有电池的装配过程均在充满氩气的手套箱中进行,得到电池样品D1。

[0068] 实施例2

[0069] 采用实施例1的方法制备电池样品D2,不同之处在于:步骤(1)中用到的金属前驱体为氯化钴。

[0070] 实施例3

[0071] 采用实施例1的方法制备电池样品D3,不同之处在于:步骤(1)中用到的金属前驱体为硝酸镍。

[0072] 实施例4

[0073] 采用实施例1的方法制备电池样品D4,不同之处在于:步骤(1)中用到的金属前驱体为氯化铜。

[0074] 实施例5

[0075] 采用实施例1的方法制备电池样品D5,不同之处在于:步骤(1)中用到的金属前驱体为氟化锌。

[0076] 实施例6

[0077] 采用实施例1的方法制备电池样品D6,不同之处在于:步骤(1)中用到的金属前驱体为四氯化钛。

[0078] 实施例7

[0079] 采用实施例1的方法制备电池样品D7,不同之处在于:步骤(1)中用到的金属前驱体为硝酸银。

[0080] 实施例8

[0081] 采用实施例1的方法制备电池样品D8,不同之处在于:步骤(1)中用到的金属前驱体为乙酰丙酮锰。

[0082] 实施例9

[0083] 采用实施例1的方法制备电池样品D9,不同之处在于:步骤(1)中用到的金属前驱体为羰基铁。

[0084] 实施例10

[0085] (1) 制备正极材料:

[0086] 将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体用高能球磨机破碎30分钟,破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体的粒径分布为50~300nm、孔隙度范围为45~65%;将100重量份破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体与75重量份硫粉混合均匀后放入水热釜密封,并置于200℃烘箱中加热24小时,冷却至室温后,取出具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂进行研磨;在150℃加热搅拌条件下,将具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂粉末分散在乙醇中,加入5重量份的金属前驱体硝酸铁,搅拌回流12小时得到正极材料,洗涤烘干后标记为S1。

[0087] (2) 组装锂离子电池:

[0088] 将80重量份正极材料S1、10重量份乙炔黑和10重量份聚偏氟乙烯(PVDF)混合均匀后压片制成极片;将极片在80℃真空干燥24小时以上;以金属锂片为负极、Celgard 2400聚丙烯多孔膜为隔膜、1mol/L LiPF₆的碳酸乙烯酯(EC)和二甲基碳酸酯(DMC)的混合溶液(体积比为1:1)为电解液装配电池,所有电池的装配过程均在充满氩气的手套箱中进行,得到电池样品D10。

[0089] 实施例11

[0090] (1) 制备正极材料:

[0091] 将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体用高能球磨机破碎30分钟,破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体的粒径分布为50~300nm、孔隙度范围为45~65%;将100重量份破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体与2重量份硫粉混合均匀后放入水热釜密封,并置于175℃烘箱中加热18小时,冷却至室温后,取出具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂进行研磨;在100℃加热搅拌条件下,将具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂粉末分散在乙醚中,加入3重量份的金属前驱体硝酸铁,搅拌回流5小时得到正极材料,洗涤烘干后标记为S1。

[0092] (2) 组装锂离子电池:

[0093] 将80重量份正极材料S1、10重量份乙炔黑和10重量份聚偏氟乙烯(PVDF)混合均匀后压片制成极片;将极片在80℃真空干燥24小时以上;以金属锂片为负极、Celgard 2400聚

丙烯多孔膜为隔膜、1mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) 和二甲基碳酸酯 (DMC) 的混合溶液 (体积比为1:1) 为电解液装配电池,所有电池的装配过程均在充满氩气的手套箱中进行,得到电池样品D11。

[0094] 实施例12

[0095] 采用与实施例10相同的方法制备电池样品D12,不同之处在于用的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体不同。本实施例用到的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体通过如下方法制备得到:

[0096] 将柠檬酸亚铁、磷酸二氢铵、磷酸二氢锂和葡萄糖按照摩尔比1:1:1.05:0.25称取原料,并加入到一定量乙醇中使固态物料全部浸没于乙醇中,利用高能球磨机混合1.5h得到均匀混合物。干燥后,将混合物在氮气中加热到650摄氏度并保温10h,收集产物得到碳包覆的磷酸铁锂颗粒(即具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体)。

[0097] 得到的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体的粒径分布为150~450nm、孔隙度范围为25~55%。

[0098] 实施例13

[0099] 采用与实施例10相同的方法制备电池样品D13,不同之处在于用的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体不同。本实施例用到的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体通过如下方法制备得到:

[0100] 将草酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锂和葡萄糖按照摩尔比1:1:1.02:0.15称取原料,并加入到一定量乙醇中使固态物料全部浸没于乙醇中,利用高能球磨机混合2h得到均匀混合物。干燥后,将混合物在氮气中加热到700摄氏度并保温12h,收集产物得到碳包覆的磷酸铁锂颗粒(即具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体)。

[0101] 得到的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体的粒径分布为200~500nm、孔隙度范围为35~65%。

[0102] 对比例1

[0103] 与实施例1不同之处在于:将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体作为正极材料。

[0104] 将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体用高能球磨机破碎30分钟作为正极材料S0-1,破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体的粒径为0.3 μm 、孔隙度为45%;将80重量份正极材料S0-1、10重量份乙炔黑和10重量份聚偏氟乙烯(PVDF)混合均匀后压片制成极片;将极片在80℃真空干燥24小时以上;以金属锂片为负极、Celgard 2400聚丙烯多孔膜为隔膜、1mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) 和二甲基碳酸酯 (DMC) 的混合溶液 (体积比为1:1) 为电解液装配电池,所有电池的装配过程均在充满氩气的手套箱中进行,得到电池样品D0-1。

[0105] 对比例2

[0106] 与实施例1不同之处在于:将具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂作为正极材料。

[0107] (1) 制备正极材料:

[0108] 将具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体用高能球磨机破碎30分钟,破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体的粒径分布为50~300nm、孔隙度范围为45~65%;将100重量份破碎后的具有碳包覆层的磷酸铁锂骨架粉体与25重量份硫粉混合均匀后放入水热釜密封,并置于155℃烘箱中加热12小时,冷却至室温后,取出具有碳包覆层和硫包覆层的磷酸铁锂进行研磨得到正极材料,洗涤烘干后标记为S0-2。

[0109] (2) 组装锂离子电池:

[0110] 将80重量份正极材料S0-2、10重量份乙炔黑和10重量份聚偏氟乙烯(PVDF)混合均匀后压片制成极片;将极片在80℃真空干燥24小时以上;以金属锂片为负极、Celgard 2400聚丙烯多孔膜为隔膜、1mol/L LiPF₆的碳酸乙烯酯(EC)和二甲基碳酸酯(DMC)的混合溶液(体积比为1:1)为电解液装配电池,所有电池的装配过程均在充满氩气的手套箱中进行,得到电池样品D0-2。

[0111] 测试实施例1

[0112] 通过恒电流充放电法测试电池的容量,分别将实施例1-13和对比例1、2的电池设置为充电状态即工作电极脱锂状态,以充电电流为0.1mA充电至截止电压3.8V即停止运行,测试得到电池的充放电曲线,计算首次脱锂比容量,实施例1电池的充放电曲线见图1,通过下式(1)计算首次脱锂比容量:

[0113] 首次脱锂比容量(mAh/g) = 首次脱锂容量 ÷ 活性物质的质量

[0114] 式(1),

[0115] 以实施例1为例说明计算方法:实施例1电池在3.4V对应磷酸铁锂的脱锂平台,在2.3V和2.1V对应硫的脱锂平台,磷酸铁锂和硫在正极片中的实际质量分别为0.004816g和0.001204g,

[0116] 磷酸铁锂的首次脱锂比容量(mAh/g) = $0.6261 \div 0.004816 = 130 \text{mAh/g}$,

[0117] 硫的首次脱锂比容量(mAh/g) = $1.449 \div 0.001204 = 1204 \text{mAh/g}$ 。

[0118] 首次脱锂结束后,再将电池设置为放电状态即工作电极嵌锂状态,放电电流密度为0.1mA/cm²,放电至截止电压1.5V时放电结束,通过下式(2)计算首次嵌锂比容量:

[0119] 首次嵌锂比容量(mAh/g) = 首次嵌锂容量 ÷ 活性物质的质量

[0120] 式(2),

[0121] 以实施例1为例说明计算方法:

[0122] 磷酸铁锂的首次嵌锂比容量(mAh/g) = $0.6213 \div 0.004816 = 129 \text{mAh/g}$,

[0123] 硫的首次嵌锂比容量(mAh/g) = $1.397 \div 0.001204 = 1160 \text{mAh/g}$;

[0124] 通过热失重测试、X射线光电子谱等方法确定实施例1至实施例13的正极材料中磷酸铁锂、碳、硫和金属硫化物壳层中的金属的含量,计算相对于100重量份磷酸铁锂的碳重量份、硫重量份和金属硫化物壳层中金属的重量份,结果见表1;实施例1-13和对比例1、2电池中磷酸铁锂的首次脱锂比容量、硫的首次脱锂比容量、磷酸铁锂的首次嵌锂比容量和硫的首次嵌锂比容量见表2。

[0125] 表1

[0126]

	相对于 100 重量份磷酸铁锂的碳重量份	相 对 于 100 重量份磷酸铁锂的硫重量份	相对于 100 重量份磷酸铁锂的金属硫化物壳层中金属的重量份
实施例 1	5	25	1.3
实施例 2	5	25	1.4
实施例 3	5	25	1.4
实施例 4	5	25	1.3
实施例 5	5	25	1.8
实施例 6	5	25	1.0
实施例 7	5	25	1.5
实施例 8	5	25	1.7
实施例 9	5	25	1.9
实 施 例 10	5	75	4.8
实 施 例 11	5	2	3.4
实 施 例 12	2.5	75	5.1
实 施 例 13	1.5	75	5.2

[0127] 表2

[0128]

	磷酸铁锂首次脱锂比容量	硫的首次脱锂比容量	磷酸铁锂的首次嵌锂比	硫的首次嵌锂比容量 (mAh/g)
--	-------------	-----------	------------	-------------------

[0129]

	(mAh/g)	(mAh/g)	容 量 (mAh/g)	
实施例 1	130	1204	129	1160
实施例 2	112	896	99	863
实施例 3	100	1038	86	941
实施例 4	108	903	97	899
实施例 5	144	910	131	875
实施例 6	135	1250	133	1190
实施例 7	112	822	103	786
实施例 8	140	1130	138	1105
实施例 9	136	1086	128	1023
实 施 例 10	97	758	93	659
实 施 例 11	139	563	135	512
实 施 例 12	124	730	112	652
实 施 例 13	105	764	98	684
对比例 1	131	无	127	无
对比例 2	132	1150	128	1096

[0130] 测试实施例2

[0131] 通过循环伏安法分别测试实施例1-13和对比例1、2电池的循环曲线,其中实施例1的循环曲线见图2,计算实施例1-13和对比例1、2的电池完成400次充放电后的电池剩余容量占比,测试结果见表3。

[0132] 表3

[0133]

	400 次充放电后电池剩余容量占比 (%)
实施例 1	80%
实施例 2	58%
实施例 3	65%
实施例 4	71%
实施例 5	80%
实施例 6	81%
实施例 7	63%
实施例 8	79%
实施例 9	75%
实施例 10	67%
实施例 11	69%
实施例 12	78%
实施例 13	75%
对比例 1	52%
对比例 2	48%

[0134] 测试实施例3

[0135] 对实施例1的正极材料S1进行X射线衍射分析,得到的XRD衍射曲线见图3。

[0136] 测试实施例4

[0137] 在氮气气氛中,以5度/分钟升温速度升温至500℃,对实施例1的正极材料S1进行热重分析,正极材料S1的热失重曲线见图4。

[0138] 测试实施例5

[0139] 通过扫描电镜观察实施例1正极材料S1的微观形貌,同时通过EDSmapping对实施例1正极材料S1所含元素进行分析,实施例1正极材料S1在不同放大倍数下的扫面电镜照片见图5-7,图6中粒子的EDS mapping见图8-10,图7中粒子的EDS mapping见图11、12。

[0140] 测试实施例6

[0141] 对实施例1正极材料S1、对比例1正极材料S0-1以及对比例2正极材料S0-2进行氮气吸脱附测试,正极材料S1、S0-1和S0-2的氮气吸脱附曲线见图13-15。

[0142] 测试实施例7

[0143] 通过扫描电镜、透射电镜、X射线衍射和热失重测试方法对实施例1-13得到的正极材料中磷酸铁锂骨架的直径、碳包覆层厚度、硫包覆层厚度和金属硫化物壳层厚度进行测试,测试结果见表4。

[0144] 表4

[0145]

	磷酸铁锂骨架 平均直径 (nm)	碳包覆层平 均厚度 (nm)	硫包覆层平 均厚度(nm)	金属硫化物壳层 平均厚度 (nm)
实施例 1	250	2	50	5
实施例 2	250	2	50	4
实施例 3	250	2	50	3
实施例 4	250	2	50	4
实施例 5	250	2	50	5

[0146]

实施例 6	250	2	50	3
实施例 7	250	2	50	4
实施例 8	250	2	50	5
实施例 9	250	2	50	5
实 施 例 10	250	2	75	2
实 施 例 11	250	2	50	5
实 施 例 12	320	5	60	4
实 施 例 13	350	2	60	2

[0147] 通过测试实施例1和2的测试结果可以看出,本公开的电池有更大的容量和更好的循环性能,本公开的电池循环400次后的容量能保持80%。通过测试实施例3的XRD谱图(图3)可以清楚地看到磷酸铁锂和硫的特征吸收峰,且峰高较高,并且也能看到硫化亚铁的特

征吸收峰,说明硫化亚铁成功包覆在了磷酸铁锂外部,再者,XRD谱图没有其它物质的吸收峰,说明本公开的方法在制备正极材料过程中不会发生副反应生成其它杂质物质。测试实施例4中热重曲线(图4)可以看出,200℃左右的失重属于硫的升华,可以测出硫含量为4wt%左右。在测试实施例5中,结合图6-12可以看出硫化亚铁壳层包覆在磷酸铁锂的外表面,同时通过图5可以看出包覆有硫化亚铁壳层的磷酸铁锂粒子之间发生了团聚,结合元素分析可以看出硫粘结在包覆有硫化亚铁壳层的磷酸铁锂之间。通过测试实施例6正极材料的氮气吸脱附曲线(图13)以及对比例1、2正极材料的氮气吸脱附曲线(图14、15)可以看出实施例1的正极材料孔隙度大大降低,说明本公开的正极材料中硫化亚铁形成了紧密的外层。

[0148] 以上结合附图详细描述了本公开的优选实施方式,但是,本公开并不限于上述实施方式中的具体细节,在本公开的技术构思范围内,可以对本公开的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本公开的保护范围。

[0149] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0150] 此外,本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本公开的思想,其同样应当视为本公开所公开的内容。

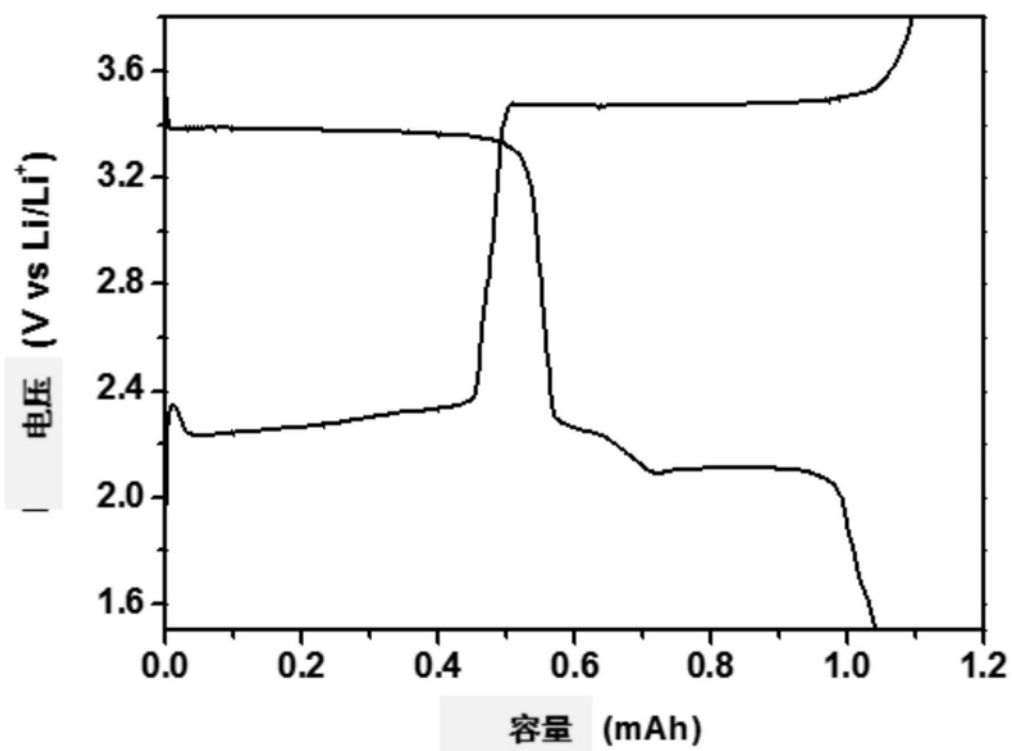


图1

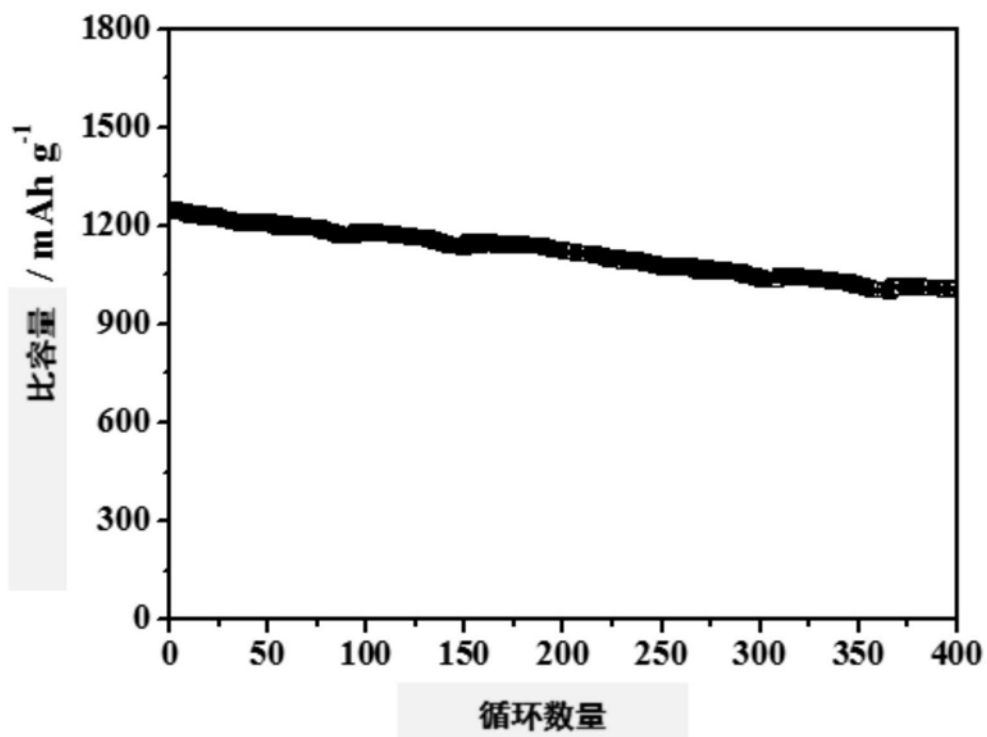


图2

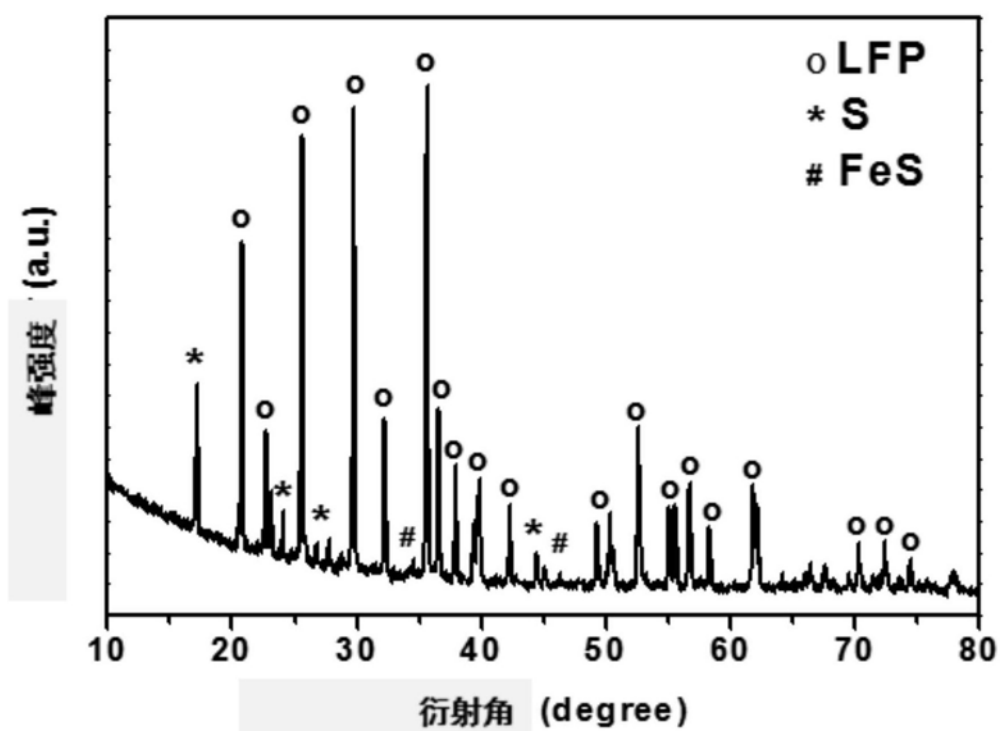


图3

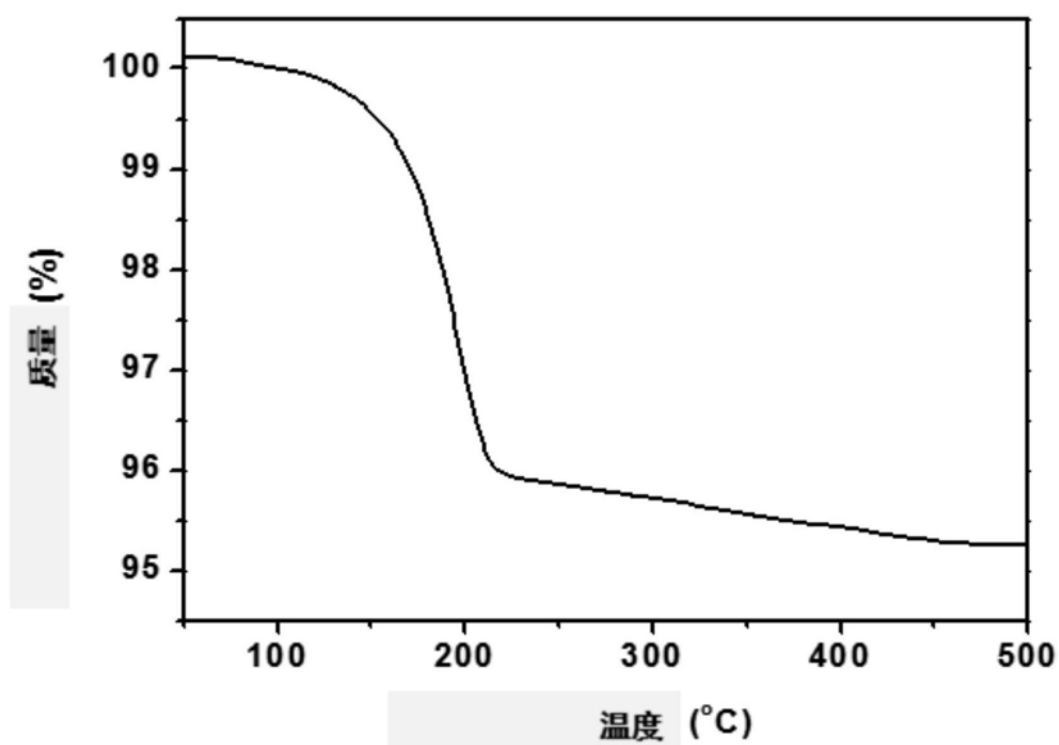


图4

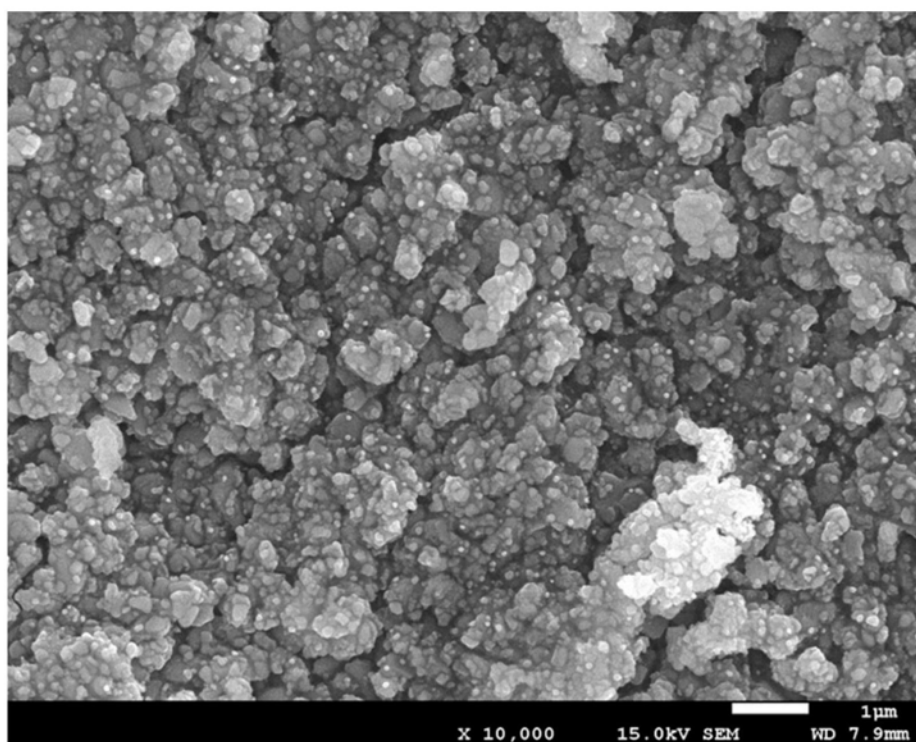


图5

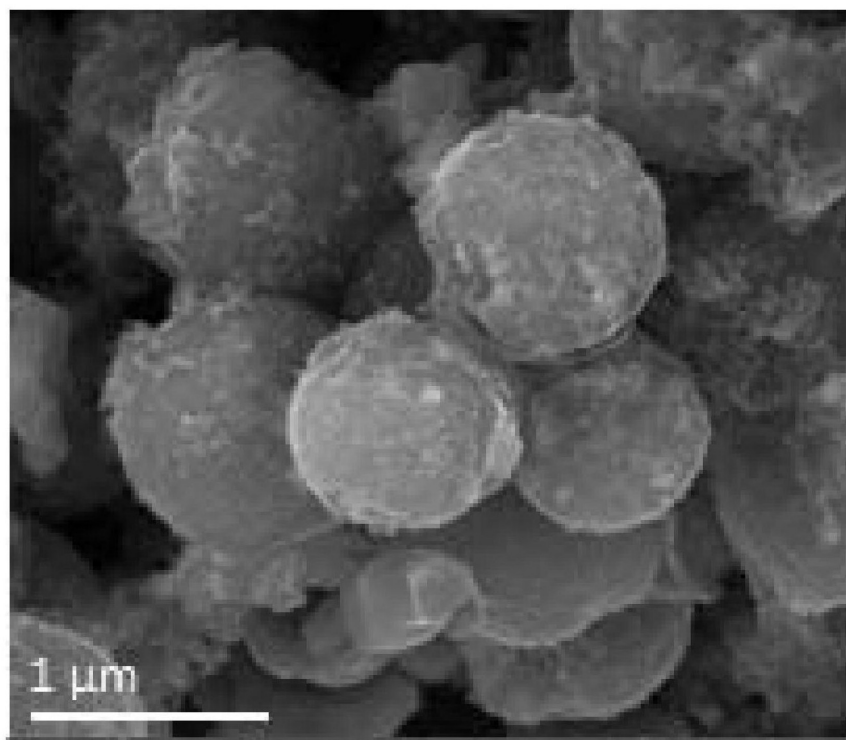


图6

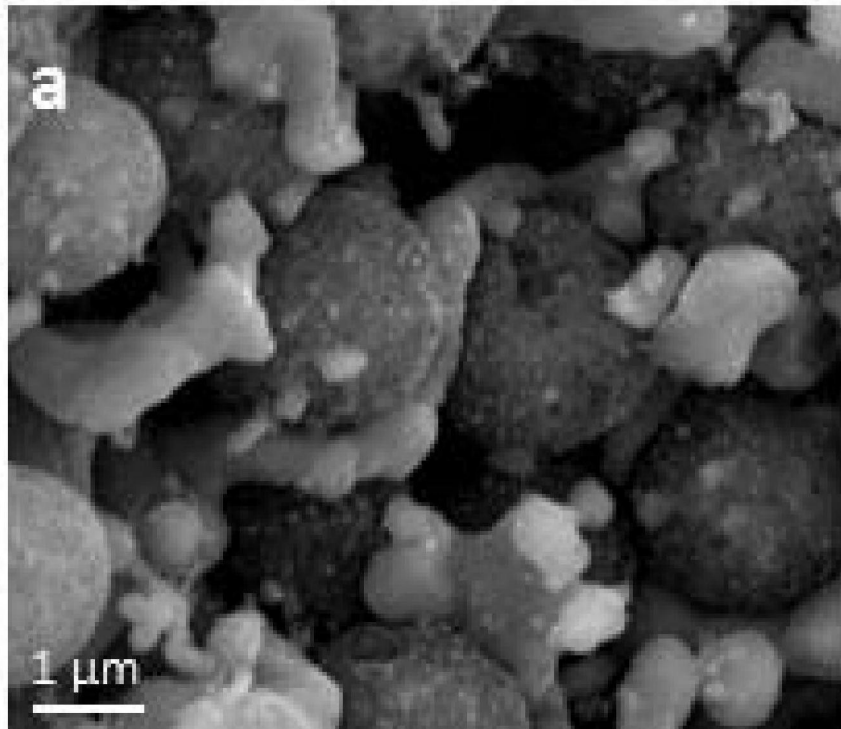


图7

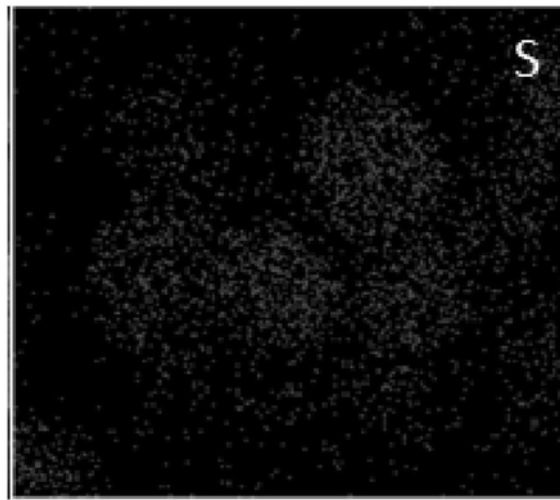


图8

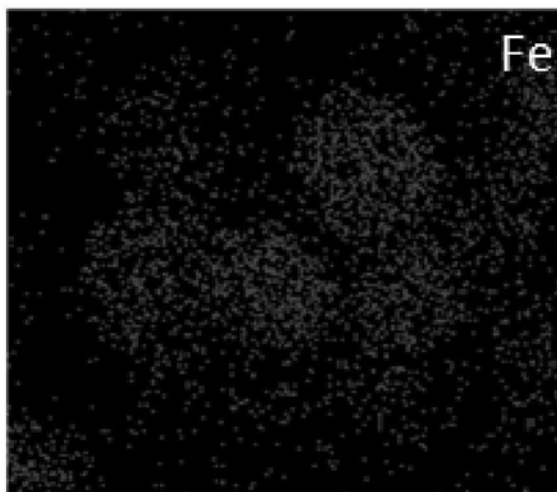


图9

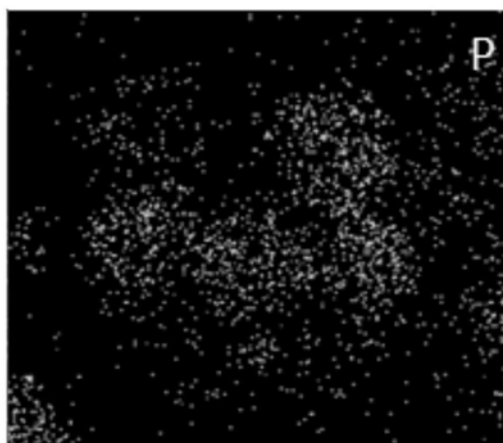


图10

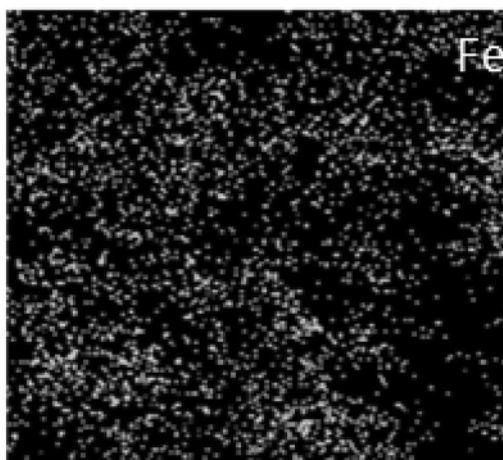


图11



图12

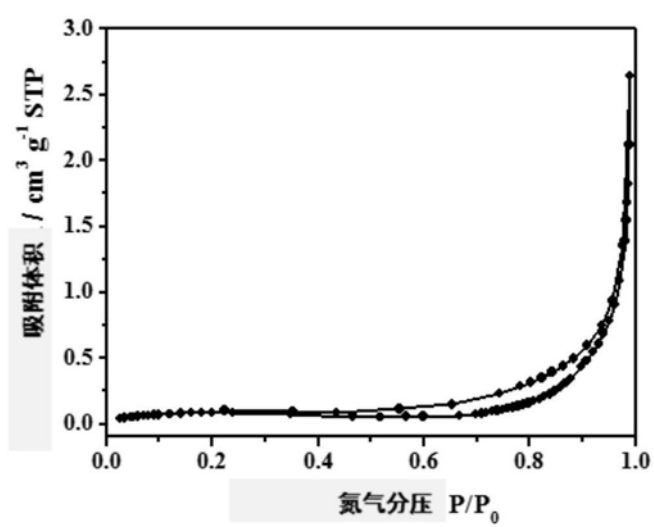


图13

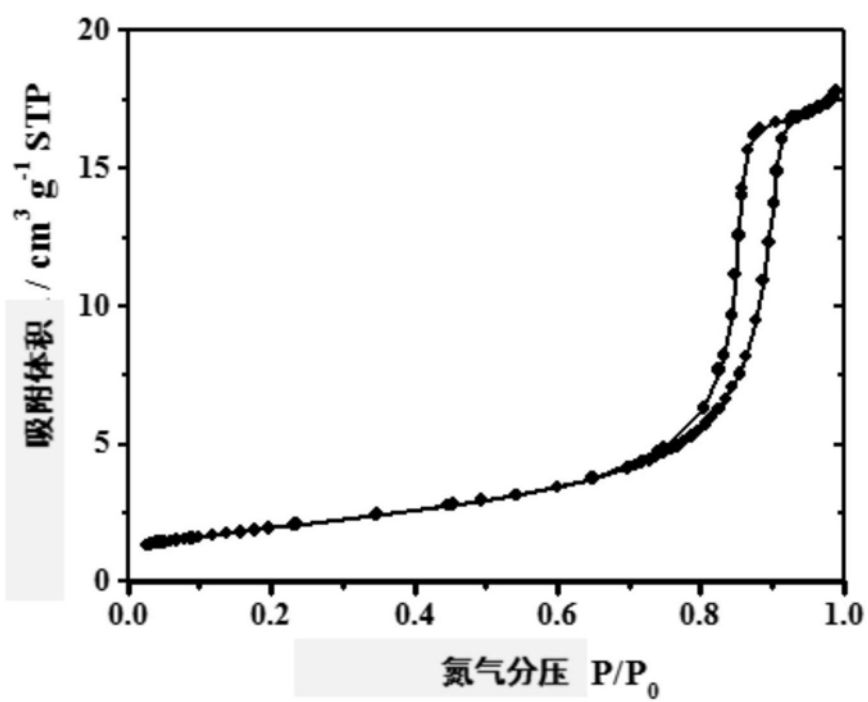


图14

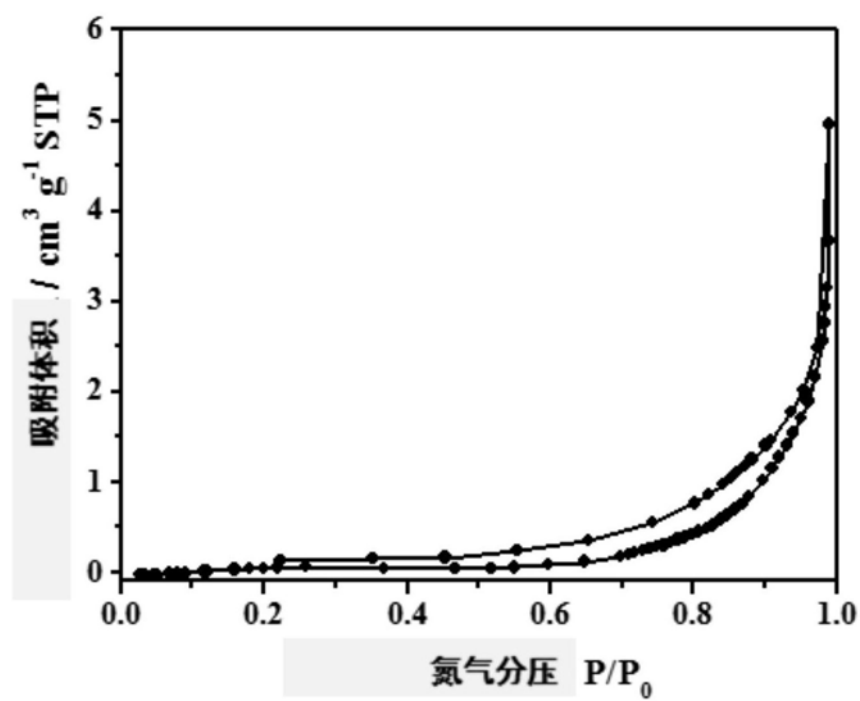


图15