



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106848259 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710206115.X

(22)申请日 2017.03.25

(71)申请人 宁波吉电鑫新材料科技有限公司
地址 315040 浙江省宁波市高新区江南路
1558号036幢7楼7088-158

(72)发明人 水淼

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

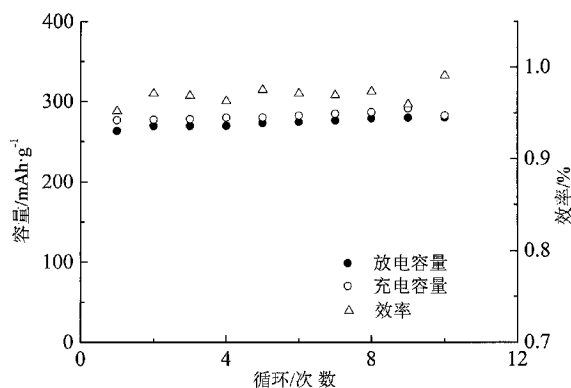
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料及其制备方法

(57)摘要

一种连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料及其制备方法,该方法通过低温、高真空条件下的干燥过程及气体保护下的碳化及原位还原过程,形成具有孔洞及空隙结构的连续炭膜,并在该炭膜上固定形成氟化锆并在氟化锆颗粒的表面原位还原出一定量的锆和银,起到大幅度提高复合材料的电子电导率;为电极材料在放电时提供了同质结晶核心,降低新相形成的动力学阻碍;提高放电反应速率;还避免了在液相反应中生成氟化锆的多种复盐等副反应产物并具有优异的电化学性能。



1. 一种连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料的制备方法,其特征为:配制组成为5-15wt%硝酸锆、0.1-1wt%硝酸、6-12wt%丙烯酰胺,1-2wt%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的起始水溶液,其中丙烯酰胺的质量是N,N'-亚甲基双丙烯酰胺质量的6倍,使用聚四氟乙烯搅拌桨以900rpm-1200rpm的速度搅拌5-15分钟;将该起始水溶液以5-10℃/分钟的速度上升到75-85℃并保持该温度直到起始水溶液成为胶冻状的凝胶;将形成的凝胶在目前市场上的成品冷冻干燥机上干燥,将凝胶放入冷冻干燥机样品盘中启动制冷机,待样品盘上凝胶温度降低到零下45-零下50℃,开启真空泵提高真空度,待系统内气体压力降低至25-35Pa以下,开启隔板温度控制开始脱水干燥,其他操作参数采取机器预设值,待体系内气压稳定干燥结束后,将干燥后物料浸入浓度为饱和浓度70-90%,氟化铵物质的量为起始水溶液中硝酸锆物质的量8-20倍的氟化铵水溶液中并在聚四氟乙烯搅拌桨以1000rpm-1200rpm的速度下搅拌15-30秒,其后过滤,在80-120℃的干燥箱中干燥3-7小时;将干燥后产物浸入饱和硝酸银溶液2-10分钟后过滤并在80-120℃的干燥箱中干燥3-5小时,其后在0.1%氢气与99.9%氩气的混合气体保护下升温到400-480℃恒温0.5-2小时后冷却,制备得到连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料。

一种连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高性能氟化锆复合锂电正极材料制造方法技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有体积、重量能量比高、电压高、自放电率低、无记忆效应、循环寿命长、功率密度高等绝对优点,目前在全球移动电源市场有超过300亿美元/年份额并以超过10%的速度逐渐增长。特别是近年来,随着化石能源的逐渐枯竭,太阳能、风能、生物质能等新能源逐渐成为传统能源的替代方式,其中风能、太阳能具有间歇性,为满足持续的电力供应需要同时使用大量的储能电池;汽车尾气带来的城市空气质量问题日益严重,电动车(EV)或混合动力车(HEV)的大力倡导和发展已经到了刻不容缓的地步;这些需求提供了锂离子电池爆发式增长点,同时也对锂离子电池的性能提出了更高的要求。

[0003] 锂离子电池正极材料的容量的提高是科技人员研究的首要目标,高容量正极材料的研发可以缓解目前锂离子电池组体积大、份量重、价格高难以满足高耗电及高功率设备需要的局面。然而自从1991年锂离子电池商业化以来,正极材料的实际比容量始终徘徊在100-180mAh/g之间,正极材料比容量低已经成为提升锂离子电池比能量的瓶颈。目前商用的锂离子电池最为广泛的实用的正极材料是LiCoO₂,钴酸锂的理论比容量为274mAh/g,而实际比容量在130-140mAh/g之间,而且钴为战略物资,价格昂贵并有较大的毒性。因此近年来,世界各国的研究人员一直致力于新型锂离子电池正极材料的研究和开发,到目前,筛选出的锂离子电池正极多达数十种,但真正有潜在商业化应用前景或已经出现在市场上的正极材料确是非常之少。如尖晶石型锰酸锂LiMn₂O₄,其成本较低,比较容易制备,安全性能也比较好,然而容量较低,理论容量为148mAh/g,实际容量在100-120mAh/g,而且该材料容量循环保持能力不佳,高温下容量衰减很快,Mn³⁺的Jahn-Teller效应及在电解质中的溶解长期以来困扰着研究人员。层状结构的LiNiO₂和LiMnO₂虽然有着较大的理论比容量,分别为275mAh/g和285mAh/g,但是它们制备非常困难,热稳定性差,循环性很差,容量衰减很快。而目前已经逐步商业化的磷酸铁锂LiFePO₄成本低、热稳定性好、环境友好,但是其理论容量约只有170mAh/g,而实际容量在140mAh/g左右[Chun SY,Bloking J T,Chiang Y M,Nature Materials,2002,1:123-128.]。目前有市场前景的超过200mAh/g比容量的正极材料只有钒酸锂Li_{1+x}V₃O₈,Li_{1+x}V₃O₈材料能有拥有甚至接近300mAh/g的容量,但其放电平均电压较低而且生产过程中钒氧化物往往毒性较大。近年来高锂比正极材料上,特别是锰基锰-镍二元及锰基锰-镍-钴三元固溶体系的高锂比正极材料,具有超过200mAh/g的容量比、较高的热稳定性和相对低廉的成本而受到人们的关注,然而该材料高倍率下的性能非常不理想,限制了其在动力电池中的应用[Young-Sik Hong,Yong Joon Park,et al.,Solid State Ionics,2005,176:1035-1042]。

[0004] 近年来,氟化物正极材料由于其容量高、原材料价格低而进入了研究者的视野。氟化物材料与传统锂离子电池正极材料的工作原理有所不同,传统的锂离子电池正极和负极

都存在锂离子可以嵌入或脱嵌的空间,而电解质中的锂离子在正极和负极之间来回嵌入和脱嵌而放电正如Armand等所提出的“摇椅”电池。而氟化物则是一种转换材料,也就是在整个放电过程中,尽管Me各有不同,MeF_n会发生类似如下的变化 [Badway F, Cosandey F, Pereira N, et al., Electrodes for Li Batteries, J. Electrochem. Soc., 2003, 150 (10): A1318-A1327.]:



[0006] 在这个过程中会释放出远超过200mAh·g⁻¹的比容量,因而获得了材料研究人员高度的重视。其中氟化锆由于有着很高的质量比容量而有着巨大的优势。常规的氟化锆的合成方法为在高温下用氟化氢气体与金属氧化物/氢氧化物或氟气与金属单质进行反应,工艺条件苛刻,设备要求非常高,能耗高,因此价格非常昂贵。而液相反应制备氟化锆则往往因为副产物含量过高无法作为正极材料使用同时由于为了抑制硝酸锆在水中水解而加入的稀硝酸存在着与氟化铵作用产生高毒性氟化氢的风险。氟化锆作为锂离子二次电池正极材料还有一个负面的特性即是其电子电导率极低,因此比在充放电过程中会导致很高的极化电压。虽然有研究者采用加入炭黑混合球磨来提高材料的电导率,然而颗粒状的炭黑还是难以形成完整的导电链路,大幅度提高其电子电导率。最后,该材料在放电时产生金属锆和氟化锂新相,新相小粒子在最初形成阶段在动力学上处于不利地位,因此对其后的充放电容量、放电电位、充放电容量的保持能力均会产生不利影响。

[0007] 因此开发一种具有完整导电链路、纯度高、工艺过程环境友好、产品质量稳定、具有优异电化学性能的复合氟化锆材料制备方法是氟化锆材料作为二次电池应用的关键。

发明内容

[0008] 本发明针对现有背景技术提出了一种连续导电原位C/Ag, Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料及其制备方法,该方法通过低温、高真空条件下的干燥过程,将硝酸锆固定在保持了孔洞及空隙结构的连续聚丙烯酰胺本体中并通过液相反应原位生成氟化锆材料,其后在热处理过程中将具有孔洞及空隙结构的连续聚丙烯酰胺整体转变成具有孔洞及空隙结构的连续炭膜,该连续炭膜结构具有极高的导电能力,大幅度提高复合材料的电子电导率;同时在热处理过程中在氟化锆颗粒的表面原位还原出一定量的锆,为电极材料在放电时提供了同质结晶核心,降低了新相形成的动力学阻碍,提高了材料的容量、循环容量稳定性及放电平台电位;表面包覆的金属银能提高放电反应的速率。通过反应原料的固定化,还避免了在液相反应中生成氟化锆的多种复盐等副反应产物并具有优异的电化学性能。

[0009] 这种连续导电原位C/Ag, Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料及其制备方法,其特征为:配制组成为5-15wt%硝酸锆、0.1-1wt%硝酸、6-12wt%丙烯酰胺,1-2wt%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的起始水溶液,其中丙烯酰胺的质量是N,N'-亚甲基双丙烯酰胺质量的6倍,使用聚四氟乙烯搅拌桨以900rpm-1200rpm的速度搅拌5-15分钟。将该起始水溶液以5-10℃/分钟的速度上升到75-85℃并保持该温度直到起始水溶液成为胶冻状的凝胶。将形成的凝胶在低温高真空度的环境中干燥,该干燥过程可以采用目前市场上的成品冷冻干燥机,将凝胶放入冷冻干燥机样品盘中启动制冷机,待样品盘上凝胶温度降低到零下45-零下50℃,开启真空泵提高真空度,待系统内气体压力降低至25-35Pa以下,开启隔板温度控制

开始脱水干燥,其他操作参数采取机器预设值,待体系内气压稳定干燥结束后,将干燥后物料浸入浓度为饱和浓度70-90%,氟化铵物质的量为起始水溶液中硝酸锆物质的量8-20倍的氟化铵水溶液中并在聚四氟乙烯搅拌桨以1000rpm-1200rpm的速度下搅拌15-30秒,其后过滤,在80-120℃的干燥箱中干燥3-7小时。将干燥后产物浸入饱和硝酸银溶液2-10分钟后过滤并在80-120℃的干燥箱中干燥3-5小时,其后在0.1%氢气与99.9%氩气的混合气体保护下升温到400-480℃恒温0.5-2小时后冷却,制备得到连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料。

[0010] 与现有技术相比,本发明的优点在于:该方法通过低温、高真空条件下的干燥过程,将硝酸锆固定在保持了孔洞及空隙结构的连续聚丙烯酰胺本体中并通过液相反应原位生成氟化锆材料,其后在热处理过程中将具有孔洞及空隙结构的连续聚丙烯酰胺整体转变成具有孔洞及空隙结构的连续炭膜,该连续炭膜结构具有极高的导电能力,大幅度提高复合材料的电子电导率;同时在热处理过程中在氟化锆颗粒的表面原位还原出一定量的锆,为电极材料在放电时提供了同质结晶核心,降低了新相形成的动力学阻碍,提高了材料的容量、循环容量稳定性及放电平台电位;表面包覆的金属银能提高放电反应的速率。通过反应原料的固定化,还避免了在液相反应中生成氟化锆的多种复盐等副反应产物并具有优异的电化学性能。

附图说明

[0011] 图1该材料的前10次循环的充电容量、放电容量和充放电效率图,电压区间1.8V-4.0V,充放电电流0.1C。

具体实施方式

[0012] 以下结合实施实例对本发明作进一步详细描述。

[0013] 实施实例1:配制组成为5wt%硝酸铋、0.1wt%硝酸、6%wt丙烯酰胺,1wt%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的起始水溶液,使用聚四氟乙烯搅拌桨以900rpm的速度搅拌5分钟。将该起始水溶液以5℃/分钟的速度上升到75℃并保持该温度直到起始水溶液成为胶冻状的凝胶。将形成的凝胶在低温高真空度的环境中干燥,该干燥过程采用目前市场上的成品冷冻干燥机,将凝胶放入冷冻干燥机样品盘中启动制冷机,待样品盘上凝胶温度降低到零下46℃,开启真空泵提高真空度,待系统内气体压力降低至27Pa以下,开启隔板温度控制开始脱水干燥,其他操作参数采取机器预设值,待体系内气压稳定干燥结束后,将干燥后物料浸入浓度为饱和浓度70%,氟化铵物质的量为起始水溶液中硝酸锆物质的量8倍的氟化铵水溶液中并在聚四氟乙烯搅拌桨以1100rpm的速度下搅拌15秒,其后过滤,在80℃的干燥箱中干燥3小时。将干燥后产物浸入饱和硝酸银溶液2分钟后过滤并在80℃的干燥箱中干燥3小时,其后在0.1%氢气与99.9%氩气的混合气体保护下升温到400℃恒温0.5小时后冷却,制备得到连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料。

[0014] 实施实例2:配制组成15wt%硝酸铋、1wt%硝酸、12wt%丙烯酰胺,2wt%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的水溶液,使用聚四氟乙烯搅拌桨以1200rpm的速度搅拌14分钟。将该水溶液以10℃/分钟的速度上升到85℃并保持该温度直到起始水溶液成为胶冻状的凝胶。将形成的凝胶在低温高真空度的环境中干燥,该干燥过程采用目前市场上的成品冷冻干燥机,将

凝胶放入冷冻干燥机样品盘中启动制冷机,待样品盘上凝胶温度降低到零下50℃,开启真空泵提高真空度,待系统内气体压力降低至34Pa以下,开启隔板温度控制开始脱水干燥,其他操作参数采取机器预设值,待体系内气压稳定干燥结束后,将干燥后物料浸入浓度为饱和浓度88%,氟化铵物质的量为起始水溶液中硝酸锆物质的量20倍的氟化铵水溶液中并在聚四氟乙烯搅拌桨以1200rpm的速度下搅拌30秒,其后过滤,在115℃的干燥箱中干燥7小时。将干燥后产物浸入饱和硝酸银溶液10分钟后过滤并在120℃的干燥箱中干燥5小时,其后在0.1%氢气与99.9%氩气的混合气体保护下升温到470℃恒温2小时后冷却,制备得到连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料。

[0015] 实施例3:配制组成为12wt%硝酸铋、0.5wt%硝酸、9wt%丙烯酰胺,1.5wt%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的水溶液,使用聚四氟乙烯搅拌桨以1100rpm的速度搅拌9分钟。将该水溶液以7℃/分钟的速度上升到80℃并保持该温度直到起始水溶液成为胶冻状的凝胶。将形成的凝胶在低温高真空度的环境中干燥,该干燥过程采用目前市场上的成品冷冻干燥机,将凝胶放入冷冻干燥机样品盘中启动制冷机,待样品盘上凝胶温度降低到零下48℃,开启真空泵提高真空度,待系统内气体压力降低至30Pa以下,开启隔板温度控制开始脱水干燥,其他操作参数采取机器预设值,待体系内气压稳定干燥结束后,将干燥后物料浸入浓度为饱和浓度80%,氟化铵物质的量为起始水溶液中硝酸锆物质的量15倍的氟化铵水溶液中并在聚四氟乙烯搅拌桨以1150rpm的速度下搅拌25秒,其后过滤,在100℃的干燥箱中干燥5小时。将干燥后产物浸入饱和硝酸银溶液7分钟后过滤并在100℃的干燥箱中干燥4小时,其后在0.1%氢气与99.9%氩气的混合气体保护下升温到440℃恒温1小时后冷却,制备得到连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料。

[0016] 实施例4:配制组成为5wt%硝酸铋、0.4wt%硝酸、12wt%丙烯酰胺,2wt%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的水溶液,使用聚四氟乙烯搅拌桨以1000rpm的速度搅拌10分钟。将该水溶液以7℃/分钟的速度上升到80℃并保持该温度直到起始水溶液成为胶冻状的凝胶。将形成的凝胶在低温高真空度的环境中干燥,该干燥过程采用目前市场上的成品冷冻干燥机,将凝胶放入冷冻干燥机样品盘中启动制冷机,待样品盘上凝胶温度降低到零下48℃,开启真空泵提高真空度,待系统内气体压力降低至30Pa以下,开启隔板温度控制开始脱水干燥,其他操作参数采取机器预设值,待体系内气压稳定干燥结束后,将干燥后物料浸入浓度为饱和浓度80%,氟化铵物质的量为起始水溶液中硝酸锆物质的量16倍的氟化铵水溶液中并在聚四氟乙烯搅拌桨以1150rpm的速度下搅拌22秒,其后过滤,在110℃的干燥箱中干燥5小时。将干燥后产物浸入饱和硝酸银溶液8分钟后过滤并在80℃的干燥箱中干燥3小时,其后在0.1%氢气与99.9%氩气的混合气体保护下升温到470℃恒温1小时后冷却,制备得到连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料。

[0017] 实施例5:配制组成为7.5wt%硝酸铋、0.8wt%硝酸、9wt%丙烯酰胺,1.5wt%N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的水溶液,使用聚四氟乙烯搅拌桨以1100rpm的速度搅拌8分钟。将该水溶液以9℃/分钟的速度上升到81℃并保持该温度直到起始水溶液成为胶冻状的凝胶。将形成的凝胶在低温高真空度的环境中干燥,该干燥过程采用目前市场上的成品冷冻干燥机,将凝胶放入冷冻干燥机样品盘中启动制冷机,待样品盘上凝胶温度降低到零下49℃,开启真空泵提高真空度,待系统内气体压力降低至30Pa以下,开启隔板温度控制开始脱水干燥,其他操作参数采取机器预设值,待体系内气压稳定干燥结束后,将干燥后物料浸入浓度

为饱和浓度80%，氟化铵物质的量为起始水溶液中硝酸锆物质的量20倍的氟化铵水溶液中并在聚四氟乙烯搅拌桨以1120rpm的速度下搅拌25秒，其后过滤，在100℃的干燥箱中干燥5小时。将干燥后产物浸入饱和硝酸银溶液10分钟后过滤并在120℃的干燥箱中干燥4小时，后在0.1%氢气与99.9%氩气的混合气体保护下升温到450℃恒温1.5小时后冷却，制备得到连续导电原位C/Ag,Zr/ZrF₄复合氟化锆锂离子电池正极材料。

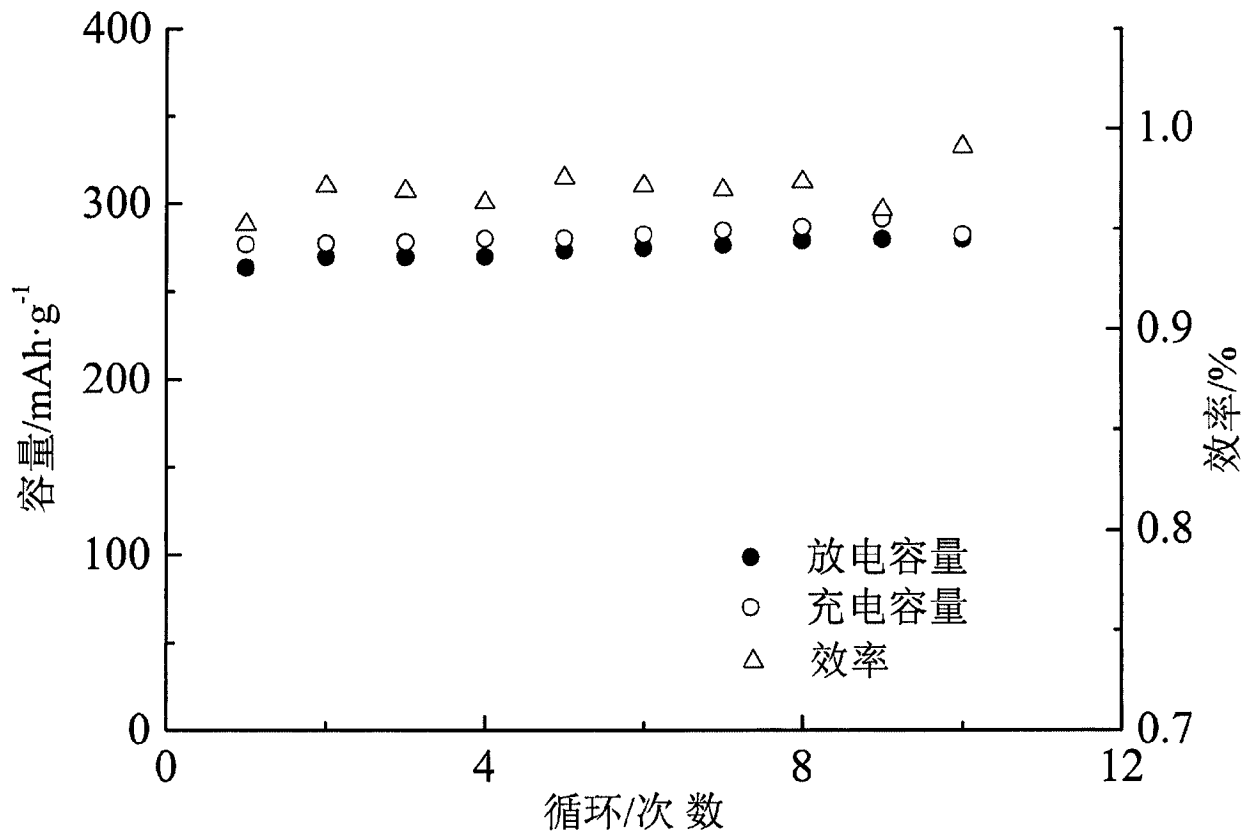


图1