



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972163 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710273736.X

(22)申请日 2017.04.25

(71)申请人 深圳市沃特玛电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山新区坪山
竹坑社区工业区9栋1-3层

(72)发明人 钟莎莎 王振峰 王海涛 许辉

(51)Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

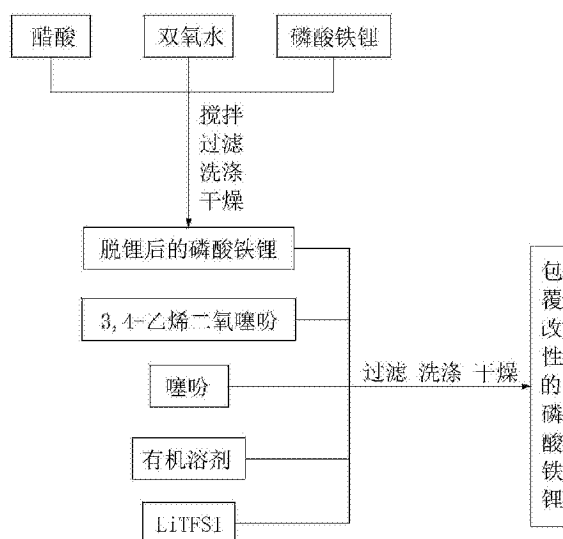
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种磷酸铁锂正极材料改性方法

(57)摘要

本发明提供一种磷酸铁锂正极材料改性方法,包括以下步骤:1)配置一定浓度的醋酸和双氧水混合溶液,然后加入磷酸铁锂粉末,搅拌一段时间后过滤、洗涤沉淀物质并干燥,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末;2)将LiTFSI加入有机溶剂中,搅拌溶解后加入适量的噻吩与3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后加入步骤1)得到的脱锂后的磷酸铁锂粉末,在50-80℃的温度范围内反应一段时间,然后过滤并用上述有机溶剂与乙腈洗涤,干燥后获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。



1. 一种磷酸铁锂正极材料改性方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤1) 配置一定浓度的醋酸和双氧水混合溶液,然后加入磷酸铁锂粉末,搅拌一段时间后过滤、洗涤沉淀物质并干燥,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末;

步骤2) 将LiTFSI加入有机溶剂中,搅拌溶解后加入适量的噻吩与3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后加入步骤1)得到的脱锂后的磷酸铁锂粉末,在50-80℃的温度范围内反应一段时间,然后过滤并用上述有机溶剂与乙腈洗涤,干燥后获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

2. 如权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料改性方法,其特征在于:步骤1)所述的混合溶液中,醋酸的浓度为0.05-0.2mol/L,双氧水的浓度为0.05-0.2mol/L。

3. 如权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料改性方法,其特征在于:所述噻吩与所述3,4-乙烯二氧噻吩的加入量的摩尔比例为1:1。

4. 如权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料改性方法,其特征在于:步骤2)中,所述有机溶剂为甲醇溶液。

5. 如权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料改性方法,其特征在于:干燥是指在真空条件下,50-80℃的温度范围内静置8-20h。

一种磷酸铁锂正极材料改性方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及电池技术领域,尤其涉及一种磷酸铁锂正极材料改性方法。

【背景技术】

[0002] 磷酸铁锂能够可逆的嵌入和脱嵌锂离子,具有原材料来源丰富、比容量高、循环寿命长、安全无毒、环境友好等特点,并且还有较高的电位和较长的电压平台,被认为是新能源动力电池的理想正极材料。但是磷酸铁锂的电导率不高,锂离子扩散系数较低,导致磷酸铁锂的高倍率充放电性能不佳,这严重影响了磷酸铁锂电池在商业上的使用和推广。

[0003] 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)具有优异的导电性和环境稳定性,可以用于改进磷酸铁锂的导电性以促进其容量发挥,但聚(3,4-乙烯二氧噻吩)粉体不溶于溶剂,升温熔融前发生分解,加工困难;后期开发出的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)和聚对苯乙烯磺酸(PSS)的络合物水分散体由于水溶性PSS组分不导电、吸湿强使得络合物的导电性和可靠性差。鉴于此,实有必要提供一种磷酸铁锂正极材料改性方法以克服以上缺陷。

【发明内容】

[0004] 本发明的目的是提供一种采用噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩的导电共聚物对磷酸铁锂进行包覆改性的方法,具有工艺简单、成本低、易于工业化生产等优势。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供一种磷酸铁锂正极材料改性方法,其特征在于:包括以下步骤:

[0006] 步骤1)配置一定浓度的醋酸和双氧水混合溶液,然后加入磷酸铁锂粉末,搅拌一段时间后过滤、洗涤沉淀物质并干燥,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末;

[0007] 步骤2)将LiTFSI加入有机溶剂中,搅拌溶解后加入适量的噻吩与3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后加入步骤1)得到的脱锂后的磷酸铁锂粉末,在50-80℃的温度范围内搅拌一段时间,然后过滤并用上述有机溶剂与乙腈洗涤,干燥后获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0008] 在一个优选实施方式中,步骤1)所述的混合溶液中,醋酸的浓度为0.05-0.2mol/L,双氧水的浓度为0.05-0.2mol/L。

[0009] 在一个优选实施方式中,所述噻吩与所述3,4-乙烯二氧噻吩的加入量的摩尔比例为1:1。

[0010] 在一个优选实施方式中,步骤2)中所述的有机溶剂为甲醇溶液。

[0011] 在一个优选实施方式中,干燥是指在真空条件下,50-80℃的温度范围内静置8-20h。

[0012] 本发明提供的磷酸铁锂正极材料改性方法的有益之处在于:(1)采用噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩的共聚物进行包覆相对于单独采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)包覆的磷酸铁锂具有更好的物理性能与机械性能,且电化学稳定性更优异;(2)由于3,4-乙烯二氧噻吩的价格相对较高,噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩的混合使用节约了成本;(3)依靠过氧化氢水溶液脱锂的磷酸铁锂的氧化性质使噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩发生共聚,无需从外界加入氧化剂,

相较于传统工艺耗更为简单且成本较低。此外,噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩按照1:1的摩尔配比得到的共聚物包覆的磷酸铁锂正极材料的电荷转移电阻较小,循环性能最为优越;鉴于有机溶剂对单体聚合过程的影响,当有机溶剂为甲醇溶液时,能够使制取共聚物包覆的磷酸铁锂的时间合宜,且制得的材料的导电性能最佳,电化学性能最好。

【附图说明】

[0013] 图1为本发明提供的磷酸铁锂正极材料改性方法的流程图。

[0014] 图2为实施例1至4获得的包覆改性的磷酸铁锂的阻抗谱图。

[0015] 图3为实施例3与实施例4获得的包覆改性的磷酸铁锂的1C循环曲线。

【具体实施方式】

[0016] 为了使本发明的目的、技术方案和有益技术效果更加清晰明白,以下结合附图和具体实施方式,对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的具体实施方式仅仅是为了解释本发明,并不是为了限定本发明。

[0017] 请参阅图1,本发明提供一种磷酸铁锂正极材料改性方法,包括以下步骤:

[0018] 步骤1)配置一定浓度的醋酸和双氧水混合溶液,然后加入磷酸铁锂粉末,搅拌一段时间后过滤、洗涤沉淀物质并干燥,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末;

[0019] 步骤2)将LiTFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂)加入有机溶剂中,搅拌溶解后加入适量的噻吩与3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后加入步骤1)得到的脱锂后的磷酸铁锂粉末,在50-80℃的温度范围内搅拌一段时间,然后过滤并用上述有机溶剂与乙腈洗涤,干燥后获得包覆改性的磷酸铁锂粉末,即本发明磷酸铁锂正极材料改性方法所制备的磷酸铁锂正极材料。

[0020] 具体的,步骤1)所述的混合溶液中,醋酸的浓度为0.05-0.2mol/L,双氧水的浓度为0.05-0.2mol/L。干燥是指真空条件下,在50-80℃的温度范围内静置8-20h。

[0021] 优选的,步骤2)中,所述噻吩与所述3,4-乙烯二氧噻吩的加入量的摩尔比例为1:1。步骤2)中所述的有机溶剂为甲醇溶液。

[0022] 实施例1

[0023] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL甲醇溶液中,搅拌溶解后加入0.302g噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0024] 实施例2

[0025] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL甲醇溶液中,搅拌

溶解后加入0.252g的噻吩与0.085g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0026] 实施例3

[0027] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL甲醇溶液中,搅拌溶解后加入0.151g的噻吩与0.255g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0028] 实施例4

[0029] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL甲醇溶液中,搅拌溶解后加入0.51g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0030] 实施例5

[0031] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL乙腈溶液中,搅拌溶解后加入0.151g的噻吩与0.255g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0032] 实施例6

[0033] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL四氢呋喃溶液中,搅拌溶解后加入0.151g的噻吩与0.255g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0034] 实施例7

[0035] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL甲苯溶液中,搅拌溶解后加入0.151g的噻吩与0.255g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0036] 实施例8

[0037] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL环己烷溶液中,搅拌溶解后加入0.151g的噻吩与0.255g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0038] 实施例9

[0039] 本实施方式中,将2mL冰醋酸溶解于100mL去离子水中并加入5mL30%的双氧水形成溶液A,将10.2g磷酸铁锂粉末分散于250mL去离子水中形成溶液B,将溶液A与溶液B混合搅拌15min后使用过滤器过滤并用去离子水洗涤沉淀物质,然后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h,获得脱锂后的磷酸铁锂粉末。接下来将3.1gLiTFSI加入25mL庚烷溶液中,搅拌溶解后加入0.151g的噻吩与0.255g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,置于烤箱中在60℃的温度下反应2h,然后使用过滤器过滤,并依次用甲醇溶液和乙腈洗涤,最后在真空条件下、60℃的温度下干燥12h获得包覆改性的磷酸铁锂粉末。

[0040] 实施例3及实施例5至9的改性过程中,将3.1gLiTFSI加入25mL有机溶剂中,搅拌溶解后加入0.151g的噻吩与0.255g的3,4-乙烯二氧噻吩,混合均匀后再加入4.68g脱锂后的磷酸铁锂粉末,然后置于烤箱中在60℃的温度下反应,随着反应时间的延长出现蓝色沉淀且沉淀逐渐增多。实施例3及实施例5至9出现蓝色沉淀的情况如下表所示:

[0041]

	0.5h	1h	2h	5h	10h	14h	18h
实施例3	少量沉淀	沉淀增多	大量沉淀	——	——	——	——
实施例5	大量沉淀	大量沉淀	——	——	——	——	——
实施例6	——	少量沉淀	沉淀增多	大量沉淀	——	——	——
实施例7	——	少量沉淀	沉淀增多	沉淀增多	大量沉淀	——	——
实施例8	——	——	少量沉淀	沉淀增多	沉淀增多	大量沉淀	——
实施例9	——	——	——	少量沉淀	沉淀增多	沉淀增多	大量沉淀

[0042] 实施例3、实施例5至9的区别在于采用的有机溶剂分别为甲烷溶液、乙腈溶液、四

氢呋喃溶液、甲苯溶液、环己烷溶液、庚烷溶液。根据蓝色沉淀随时间的变化情况可知,采用甲醇溶液作为有机溶剂,使制取共聚物包覆改性的磷酸铁锂的时间最为适宜。

[0043] 进一步的,实施例3、实施例5至9获得的包覆改性的磷酸铁锂粉末的电导率如下表所示,结果表明:采用甲醇作为有机溶剂,制取的包覆改性的磷酸铁锂的电导率最大。

[0044]

	实施例3	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
电导率(S/m)	4.357	0.536	0.802	0.784	0.159	0.046

[0045] 进一步的,分别以实施例1至9获得的包覆改性的磷酸铁锂粉末为正极材料制备纽扣电池。其中,按照80:10:10的质量比称取包覆改性的磷酸铁锂粉末、碳黑和粘结剂(PVDF,聚偏氟乙烯),以NMP(N-甲基吡咯烷酮)为溶剂,混合研磨得到浆料,然后将浆料涂布在集流体铝箔上,真空120℃条件下干燥12h,最后冲片制得直径为15mm的正极圆片;电解液采用1.0mol/L的LiPF₆、体积比为1:1的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯;负极采用金属锂片;隔膜采用聚丙烯微孔隔膜,在充满氩气的手套箱内组装纽扣电池。

[0046] 请参阅图2,采用电化学工作站对以实施例1至4获得的包覆改性的磷酸铁锂粉末为正极材料制备的纽扣电池进行电化学阻抗谱测试,其中,采用的交流电压信号振幅为5mV,频率范围为0.01-105Hz。实施例1至4的区别在于噻吩与3,4-乙烯二氧噻吩加入量的比例不同,摩尔比例分别为10:0、5:1、1:1及0:10。结果表明,噻吩与3,4-乙烯二氧噻吩的加入量的摩尔比例为1:1时性能最佳。

[0047] 请参阅图3,采用电池测试系统对以实施例3与实施例4获得的包覆改性的磷酸铁锂粉末为正极材料制备的纽扣电池进行充放电测试,其中,测试在室温下进行,测试电压区间为2.2-4.2V。结果表明,采用噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩的共聚物进行包覆相对于单独采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)包覆改性的磷酸铁锂具有更好的循环性能。

[0048] 本发明提供的磷酸铁锂正极材料改性方法的有益之处在于:(1)采用噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩的共聚物进行包覆相对于单独采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)包覆的磷酸铁锂具有更好的物理性能与机械性能,且电化学稳定性更优异;(2)由于3,4-乙烯二氧噻吩的价格相对较高,噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩的混合使用节约了成本;(3)依靠过氧化氢水溶液脱锂的磷酸铁锂的氧化性质使噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩发生共聚,无需从外界加入氧化剂,相较于传统工艺耗更为简单且成本较低。此外,噻吩和3,4-乙烯二氧噻吩按照1:1的摩尔配比得到的共聚物包覆的磷酸铁锂正极材料的电荷转移电阻较小,循环性能最为优越;鉴于有机溶剂对单体聚合过程的影响,当有机溶剂为甲醇溶液时,能够使制取共聚物包覆的磷酸铁锂的时间合宜,且制得的材料的导电性能最佳,电化学性能最好。

[0049] 本发明并不仅仅限于说明书和实施方式中所描述,因此对于熟悉领域的人员而言可容易地实现另外的优点和修改,故在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念的精神和范围的情况下,本发明并不限于特定的细节、代表性的设备和这里示出与描述的图示示例。

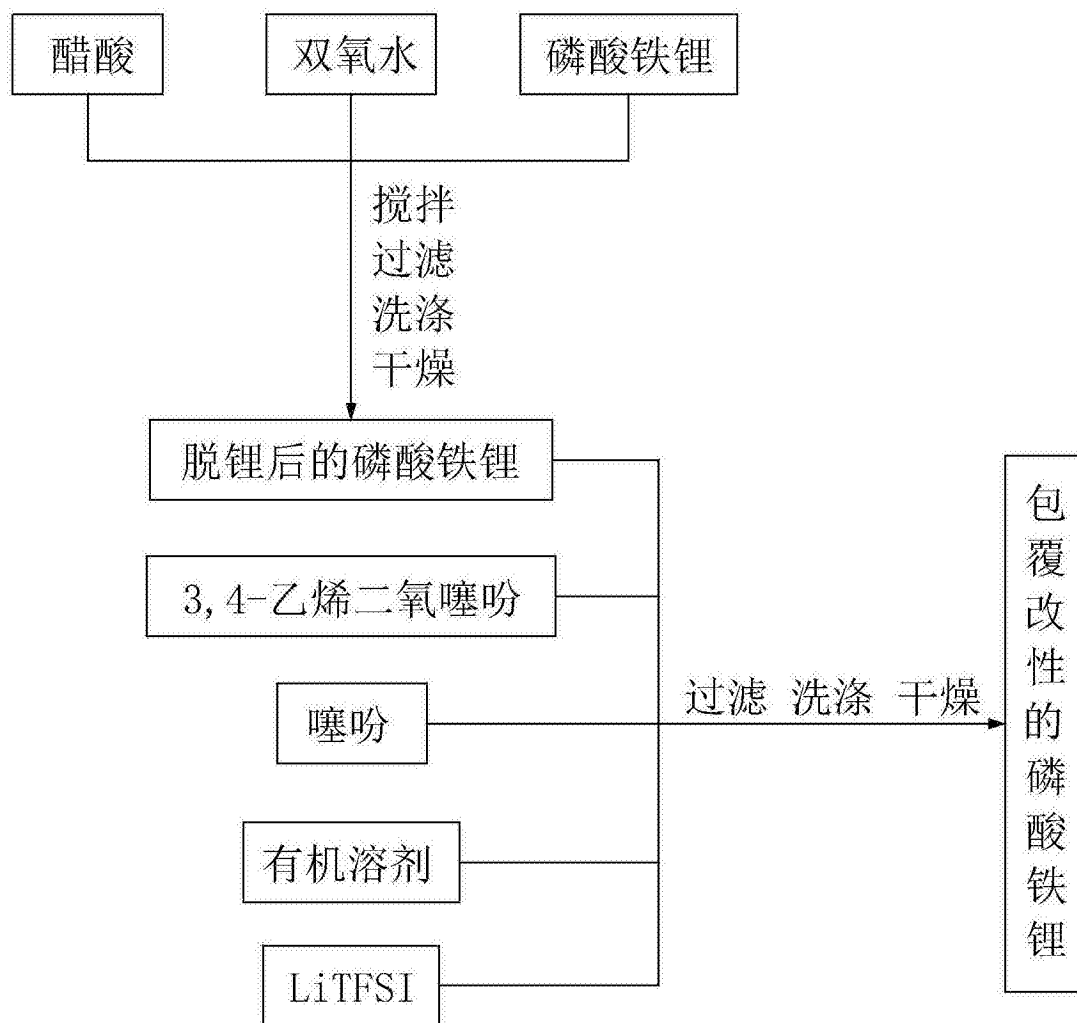


图1

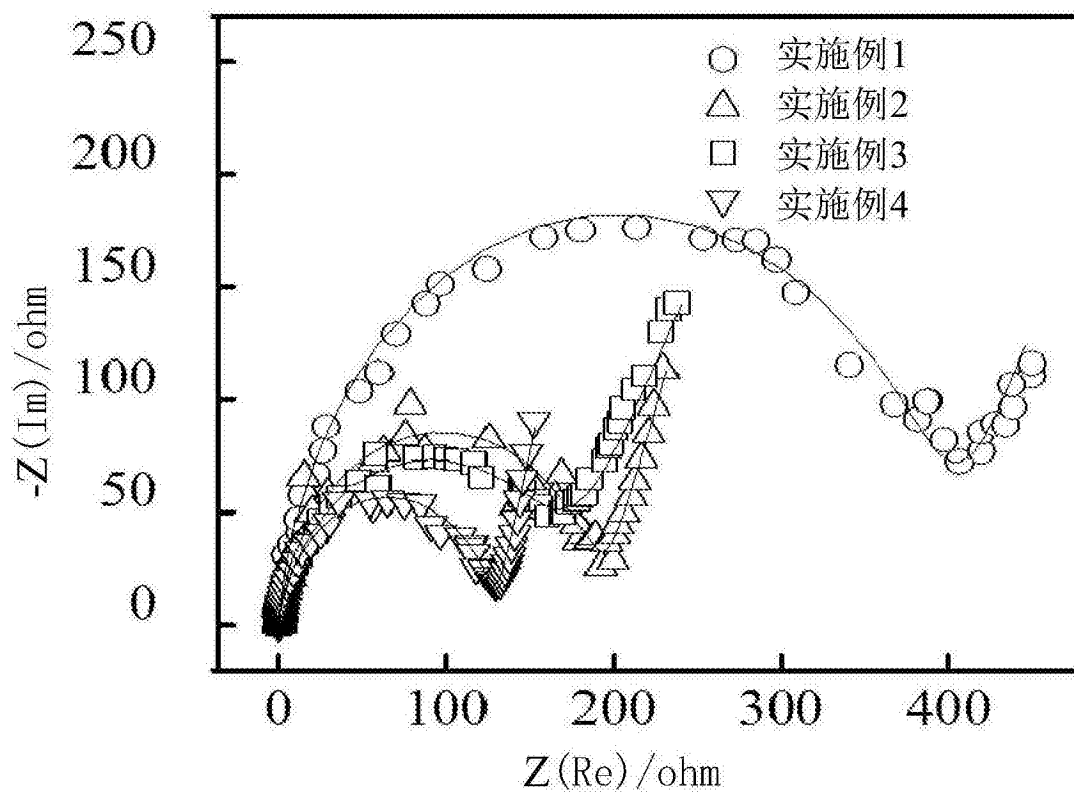


图2

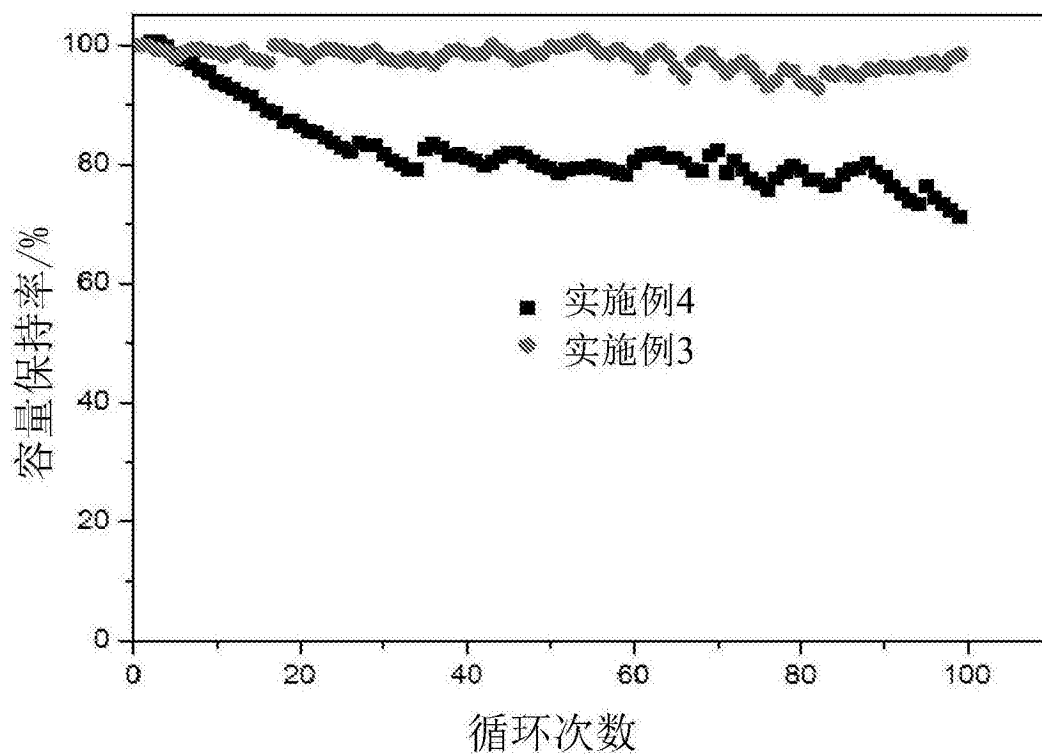


图3