



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935840 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201710370271.X

(22)申请日 2017.05.23

(71)申请人 苏州思创源博电子科技有限公司

地址 215009 江苏省苏州市高新区美田里
路2号5幢113室

(72)发明人 不公告发明人

(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3页

(54)发明名称

一种钨包覆磷酸铁锂正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种钨包覆磷酸铁锂正极材料的制备方法,所述方法简单易操作,成本低,耗时间短,在正极材料表面形成一层均匀分布的快离子导体包覆层,利用快离子导体的特性和包覆层的作用,有效改善了正极材料的循环和倍率性能。

1. 一种钨包覆磷酸铁锂正极材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

(1) 制备磷酸铁锂材料

按照铁:锂:碳化学计量比1:1:(0.03-0.05)的比例分别称取碳酸锂、磷酸铁和淀粉,加入无水乙醇混合均匀后进行以400-500rpm转速球磨7-9h,然后在80-90℃真空干燥12-16h得到磷酸铁锂前驱体粉;

对前驱体粉在还原性气氛下施以等离子电弧,使反应粉料熔融,等离子电弧电压20-40kV,等离子电弧电流500-1000A;

将熔融反应粉料用还原性气体喷射入冷却装置内,冷却后对颗粒粉碎筛分,筛分得到的颗粒大小为5-10微米的球型正极磷酸铁锂材料;其中所述用于喷射的喷嘴直径2-5mm;

(2) 制备包覆液

将含钨化合物溶于去离子水中,充分搅拌至完全溶解、混合均匀;

(3) 包覆

将所配制的包覆液、上述球型正极磷酸铁锂材料加入球磨罐中,以300-500r/min的转速球磨混合4-6h,得到混合液;

将磨后的混合液真空干燥后,以15℃/min的速率从室温升温至480-620℃、在480-620℃下恒温预烧3-6h,再以10℃/min的速率升温至850-900℃、于850-900℃下恒温煅烧8-10h,最后以5℃/min的匀速降温速率降至室温,充分研磨后,得到钨包覆磷酸铁锂正极材料。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的含钨化合物采用偏钨酸铵,所述的偏钨酸铵为上述球型正极磷酸铁锂材料质量分数的1wt%-3wt%。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的还原性气体为氮气和氢气的混合物,其中氢气在混合气体中的体积百分比1-3%。

一种钨包覆磷酸铁锂正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料领域,具体涉及一种钨包覆磷酸铁锂正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种新型可再生绿色能源,凭借其高比能量、高电压、循环寿命长、绿色无污染等优点,已在小型电子设备(移动手机、笔记本电脑等)中得到了广泛的应用,并逐渐成为电动汽车最主要的候选动力电源之一;另外,在国防军事领域,也涵盖了陆、海、空、天等诸多兵种的装备。随着科技的进步,我们对锂离子电池提出了更高的要求,寻求高性能的锂离子电池具有十分重要的现实意义。其中,正极材料的性能成为限制锂离子电池性能进一步提升的关键因素,寻求高性能的锂离子电池正极材料十分重要。

[0003] 目前商业化的锂离子正极材料主要是以磷酸铁锂(LiFePO_4)、三元材料(镍钴锰三元材料NCM、镍钴铝三元材料NCA)以及锰酸锂(LiMn_2O_4)等为主,其中锰酸锂电池循环寿命短且高温环境下循环寿命更差,而三元材料作为动力电池存在安全性问题。近来,磷酸铁锂锂离子电池正极材料由于其高的放电容量,优异的安全性能,以及良好的循环性能等优点成为了当今研究的热点。

[0004] 目前锂离子电池正极材料磷酸铁锂的合成方法主要有高温固相合成法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、Pechini法等。其中共沉淀法、溶胶-凝胶法、Pechini法等软化学法工艺复杂,不易实现产业化。因此 常规合成方法主要采用高温固相合成法。高温固相合成法是将锂盐、亚铁盐和磷化合物按一定的比例混合均匀,采用惰性气体保护在高温下煅烧一段时间制得磷酸铁锂。常用的锂盐有碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂等,铁源则为磷酸铁,煅烧温度在 600°C - 950°C 甚至更高的温度,煅烧时间为10-60h左右。高温固相合成法操作及工艺路线设计简单,工艺参数易于控制,制备的材料性能稳定,易于实现工业化大规模生产。但常规的高温固相合成法制备磷酸铁锂时,需要大量的惰性保护气体,惰性气体成本较高。

[0005] 磷酸铁锂的离子和电子导电性差。表面包覆是目前改善锂离子电池正极材料不足的有效方法之一,包覆层不仅能有效抑制电解液和正极材料间的副反应,还可以抑制材料中过渡金属的溶解等,增强材料的循环稳定性以及高倍率下的循环性能等,有效改善材料的电化学性能。

发明内容

[0006] 本发明提供一种钨包覆磷酸铁锂正极材料的制备方法,所述方法简单易操作,成本低,耗时短,在正极材料表面形成一层均匀分布的快离子导体包覆层,利用快离子导体的特性和包覆层的作用,有效改善了正极材料的循环和倍率性能。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供一种钨包覆磷酸铁锂正极材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

(1) 制备磷酸铁锂材料

按照铁:锂:碳化学计量比1:1:(0.03-0.05)的比例分别称取碳酸锂、磷酸铁和淀粉,加入无水乙醇混合均匀后进行以400-500rpm转速球磨7-9h,然后在80-90℃真空干燥12-16h得到磷酸铁锂前驱体粉;

对前驱体粉在还原性气氛下施以等离子电弧,使反应粉料熔融,等离子电弧电压20-40kV,等离子电弧电流500-1000A;

将熔融反应粉料用还原性气体喷射入冷却装置内,冷却后对颗粒粉碎筛分,筛分得到的颗粒大小为5-10微米的球型正极磷酸铁锂材料;其中所述用于喷射的喷嘴直径2-5mm;

(2) 制备包覆液

将含钨化合物溶于去离子水中,充分搅拌至完全溶解、混合均匀;

(3) 包覆

将所配制的包覆液、上述球型正极磷酸铁锂材料加入球磨罐中,以300-500r/min的转速球磨混合4-6h,得到混合液;

将磨后的混合液真空干燥后,以15℃/min的速率从室温升温至480-620℃、在480-620℃下恒温预烧3-6h,再以10℃/min的速率升温至850-900℃、于850-900℃下恒温煅烧8-10h,最后以5℃/min的匀速降温速率降至室温,充分研磨后,得到钨包覆磷酸铁锂正极材料。

[0008] 优选的,所述的含钨化合物采用偏钨酸铵,所述的偏钨酸铵为上述球型正极磷酸铁锂材料质量分数的1wt%-3wt%。

[0009] 优选的,所述步骤(1)中的还原性气体为氮气和氢气的混合物,其中氢气在混合气体中的体积百分比1-3%。

[0010] 本发明具有如下优点和显著效果:

(1) 本发明采用的等离子高温熔融技术,是近年来发展起来的一种新型技术,原理是:通过真空系统预置真空后,熔融腔和冷却腔中引入等离子体工作气体(一般为惰性气体,惰性气体为氦气、氖气和氩气中的一种或几种,熔融腔和冷却腔中的惰性气体可以是同一种,也可以是混合气体),在两极之间加入电压,熔融腔内的惰性气体等离子体瞬间升温,温度可以达到几千度,可以使加入送料器中的粉体迅速达到熔融状态,等离子体高速运动,颗粒之间会发生剧烈碰撞,即时生成所需要的熔融状态下的材料,通过被喷射出来的气体带出熔融腔,进入到冷却腔内,冷却后得到所需磷酸铁锂正极材料。这种方法可以使磷酸铁锂材料在瞬间形成,并可形成连续化生产。

[0011] (2) 本发明中选用含钨化合物为包覆物质,具有创新性,成本低、环境友好,包覆层不仅能有效抑制电解液和正极材料间的副反应,还可以抑制材料中过渡金属的溶解等,有效增强了材料的循环稳定性以及高倍率下的循环性能等。

具体实施方式

[0012] 实施例一

按照铁:锂:碳化学计量比1:1:0.03的比例分别称取碳酸锂、磷酸铁和淀粉,加入无水乙醇混合均匀后进行以400rpm转速球磨7h,然后在80℃真空干燥12h得到磷酸铁锂前驱体粉;对前驱体粉在还原性气氛下施以等离子电弧,使反应粉料熔融,等离子电弧电压20kV,等离子电弧电流1000A。

[0013] 将熔融反应粉料用还原性气体喷射入冷却装置内,所述还原性气体为氮气和氢气的混合物,其中氢气在混合气体中的体积百分比1%。冷却后对颗粒粉碎筛分,筛分得到的颗粒大小为5微米的球型正极磷酸铁锂材料;其中所述用于喷射的喷嘴直径2mm。

[0014] 将含钨化合物溶于去离子水中,充分搅拌至完全溶解、混合均匀,得到包覆液;所述的含钨化合物采用偏钨酸铵,所述的偏钨酸铵为上述球型正极磷酸铁锂材料质量分数的1wt%。将所配制的包覆液、上述球型正极磷酸铁锂材料加入球磨罐中,以300-500r/min的转速球磨混合4-6h,得到混合液。

[0015] 将磨后的混合液真空干燥后,以15℃/min的速率从室温升温至480℃、在480℃下恒温预烧3h,再以10℃/min的速率升温至850℃、于850℃下恒温煅烧8h,最后以5℃/min的匀速降温速率降至室温,充分研磨后,得到钨包覆磷酸铁锂正极材料。

[0016] 实施例二

按照铁:锂:碳化学计量比1:1:0.05的比例分别称取碳酸锂、磷酸铁和淀粉,加入无水乙醇混合均匀后进行以500rpm转速球磨9h,然后在80-90℃真空干燥16h得到磷酸铁锂前驱体粉;对前驱体粉在还原性气氛下施以等离子电弧,使反应粉料熔融,等离子电弧电压40kV,等离子电弧电流500A。

[0017] 将熔融反应粉料用还原性气体喷射入冷却装置内,所述还原性气体为氮气和氢气的混合物,其中氢气在混合气体中的体积百分比3%。冷却后对颗粒粉碎筛分,筛分得到的颗粒大小为10微米的球型正极磷酸铁锂材料;其中所述用于喷射的喷嘴直径5mm。

[0018] 将含钨化合物溶于去离子水中,充分搅拌至完全溶解、混合均匀,得到包覆液;所述的含钨化合物采用偏钨酸铵,所述的偏钨酸铵为上述球型正极磷酸铁锂材料质量分数的3wt%。将所配制的包覆液、上述球型正极磷酸铁锂材料加入球磨罐中,以500r/min的转速球磨混合6h,得到混合液。

[0019] 将磨后的混合液真空干燥后,以15℃/min的速率从室温升温至620℃、在620℃下恒温预烧6h,再以10℃/min的速率升温至900℃、于900℃下恒温煅烧10h,最后以5℃/min的匀速降温速率降至室温,充分研磨后,得到钨包覆磷酸铁锂正极材料。

[0020] 比较例

市售磷酸铁锂正极材料。

[0021] 将上述实施例一、二以及比较例所得产物采用NMP作为溶剂,按活性物质:SP:PVDF=90:5:5配制成固含量为70%的浆料均匀涂覆于Al箔上,制成正极。负极选用直径14mm的金属锂片,电解液选用1mol LiFP6 (EC:DMC:EMC=1:1:1,v/v),以负极壳—弹片—垫片—锂片—电解液—隔膜—正极片—垫片—正极壳的顺序将电池进行封装,整个过程都在充有氩气的手套箱中完成。在测试温度为25℃下进行电性能测试,经测试该实施例一和二的材料与比较例的产物相比,首次充放电可逆容量提高了34-37%,使用寿命提高到15%以上。