



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113683072 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202110927429.5

H01M 4/58 (2010.01)

(22) 申请日 2021.08.13

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 内蒙古圣钒科技新能源有限责任公司

地址 010080 内蒙古自治区呼和浩特市金山开发区新能源汽车产业园区

(72) 发明人 黄勇平 胡振宇 金磊 陈佳敏
邵国祥

(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有限公司 31227

代理人 王晓丽

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

H01M 4/62 (2006.01)

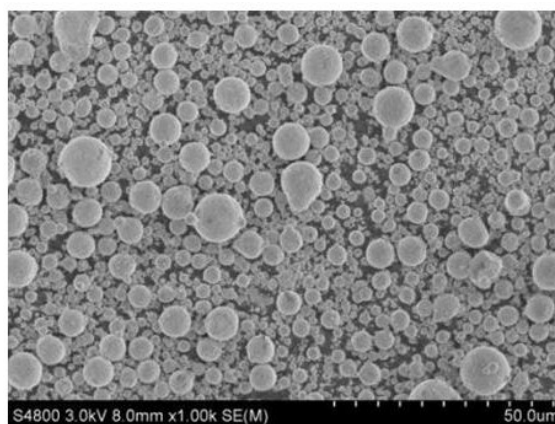
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法;所述方法包括以下步骤:(1)将铁源、锂源、磷源湿法研磨,得到混合溶液A;(2)加入碳源分散于混合溶液A中,得到混合溶液B;(3)聚苯胺纤维溶解于二甲亚砜中,得到聚苯胺混合二甲亚砜的溶液;(4)将聚苯胺混合二甲亚砜的溶液分散于混合溶液B中,得到混合溶液C;(5)将混合溶液C进行喷雾干燥,得到喷雾料;(6)将喷雾料进行冷冻干燥,得到烧结前驱体;(7)将步骤(6)得到的前驱体在还原气氛条件下高温烧结得到成品。本发明通过在分散阶段引入聚苯胺导电剂,能大大增强烧结后成品的导电率;本发明工艺简单,可以有效改善正极材料的形貌,提高材料的电化学性能。



1. 一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤,

- (1) 将铁源、锂源、磷源湿法研磨,得到混合溶液A;
- (2) 加入碳源分散于混合溶液A中,得到混合溶液B;
- (3) 聚苯胺纤维溶解于二甲亚砜中,得到聚苯胺混合二甲亚砜的溶液;
- (4) 将聚苯胺混合二甲亚砜的溶液分散于混合溶液B中,得到混合溶液C;
- (5) 将混合溶液C进行喷雾干燥,得到喷雾料;
- (6) 将喷雾料进行冷冻干燥,得到烧结前驱体;
- (7) 将步骤(6)得到的前驱体在还原气氛条件下高温烧结得到成品。

2. 根据权利要求1所述的一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的铁源为磷酸铁或三氧化二铁、锂源为碳酸锂或硝酸锂、磷源为磷酸或磷酸铁。

3. 根据权利要求1所述的一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)铁、锂、磷的反应原料中, Li:Fe:P 的元素摩尔比为 (1~1.1):(0.9~1.0):1。

4. 根据权利要求1所述的一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)碳源包括蔗糖、葡萄糖、淀粉、柠檬酸或聚丙烯中的任意一种或至少两种的组合,碳源的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的1~15 wt%,分散的时间为2h。

5. 根据权利要求1所述的一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中聚苯胺纤维(导电剂)的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的0.5~2 wt%,二甲亚砜的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的0.5~2 wt%。

6. 根据权利要求1所述的一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中将聚苯胺纤维混合二甲亚砜的溶液分散于混合溶液B中,混合时间为2h。

7. 根据权利要求1所述的一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)中使用喷雾干燥塔进行干燥,喷雾干燥塔的进口温度为120~300℃,出口温度为50~100℃;

根据权利要求1所述的一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:

所述步骤(6)中冷冻干燥的操作方法如下,

- a、先将欲冻干物料置于冷至-10℃~-50℃的冻干箱内3-5h,使物料冷冻;
- b、打开真空扩散泵,压力降到1.3~13 Pa时,冰即开始升华,升华的水蒸气在冷凝器内结成冰晶;为保证冰的升华,开启加热系统,将搁板加热至30℃-60℃。

8. 所述步骤(7)中还原气氛为氮气,烧结温度为600~800℃,烧结时间为8~10h。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的制备方法得到的一种球形磷酸铁锂正极材料。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的制备方法制得的一种球形磷酸铁锂正极材料在锂离子电池中的应用。

一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于储能材料技术领域,尤其是涉及一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 随着人类社会的不断发展,环境问题日益凸显,伴随着国家新能源战略的兴起,锂离子电池作为一种清洁能源,因体积小、能量密度高及安全环保等优势,从上世纪90年代初发展至今,已经得到了广泛的应用。

[0003] 磷酸铁锂作为锂离子电池正极材料具有原料来源广、价格低廉、材料热稳定性好、电压平台高、循环寿命长、无毒无害和安全性高等优势,使其从众多正极材料中脱颖而出,成为目前动力型和储能型锂离子电池正极材料的首选。

[0004] 但是其能量密度和循环稳定性能还需要进一步提高才能满足市场要求,如何提高其能量密度和循环稳定性能,成为亟待解决的技术问题。

[0005] 目前高温固相法在烧结前需要进行高温干燥,但干燥后生成的前驱体极易发生粘连,导致烧结后产品团聚现象严重,影响整体形貌和电性能。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明旨在提出一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法及应用,以克服现有技术的不足,本发明通过在分散阶段引入聚苯胺导电剂,能大大增强烧结后成品的导电率,提升产品电化学性能。其中,在烧结前对喷雾料进行冷冻干燥,由于二甲亚砜的挥发,可以大幅减少前驱体的团聚,减少球形颗粒在烧结时发生的团聚长大。

[0007] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,包括如下步骤,

- (1)将铁源、锂源、磷源湿法研磨,得到混合溶液A;
- (2)加入碳源分散于混合溶液A中,得到混合溶液B;
- (3)聚苯胺纤维(导电剂)溶解于二甲亚砜中,得到聚苯胺混合二甲亚砜的溶液(便于与前驱体混合均匀);
- (4)将聚苯胺混合二甲亚砜的溶液分散于混合溶液B中,得到混合溶液C;
- (5)将混合溶液C进行喷雾干燥,得到喷雾料;
- (6)将喷雾料进行冷冻干燥(大幅除水分和二甲亚砜),得到烧结前驱体;
- (7)将步骤(6)得到的前驱体在还原气氛条件下高温烧结得到成品。

[0008] 本发明提供的制备方法中,本发明通过在步骤(4)中引入聚苯胺导电剂,能大大增强烧结后成品的导电率,提升产品电化学性能;通过在步骤(6)烧结前对喷雾料进行冷冻干燥,可以减少球形颗粒在烧结时发生的团聚长大;也大大减少了喷雾料烧结时因水分挥发带走的碳量,节约碳源成本。

[0009] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为对本发明提供的技术方案的限制,通

过以下优选的技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0010] 优选的,所述步骤(1)中的铁源为磷酸铁或三氧化二铁、锂源为碳酸锂或硝酸锂、磷源为磷酸或磷酸铁。

[0011] 优选的,步骤(1)中,所述含有锂、铁和磷的反应原料中,Li:Fe:P的元素摩尔比为(1~1.1):(0.9~1.0):1,例如1:0.9:1、1.05:0.95:1、1.1:0.9:1、1.1:0.95:1、1.05:1:1或1.1:1:1等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0012] 优选的,步骤(2)中,所述碳源包括蔗糖、葡萄糖、淀粉、柠檬酸或聚丙烯中的任意一种或至少两种的组合。

[0013] 优选地,步骤(1)所述碳源的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的1~15 wt%,例如1 wt%、2 wt%、3 wt%、5 wt%、7 wt%、9 wt%、10 wt%、12 wt%、14 wt%或15 wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0014] 根据实验研究发现,本发明提供的制备方法的步骤(2)中,如果碳源加入量过多,会导致包覆层过厚,增大材料内阻,减少活性物质总量;如果碳源加入量过少,会导致碳包覆不均匀,影响材料导电性。

[0015] 优选的,步骤(3)中,聚苯胺纤维(导电剂)的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的0.5~2 wt%,例如0.5 wt%、0.75 wt%、1 wt%、1.2 wt%、1.5 wt%、1.7 wt%、1.9 wt%或2 wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用;二甲亚砜的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的0.5~2 wt%,例如0.5 wt%、0.75 wt%、1 wt%、1.2 wt%、1.5 wt%、1.7 wt%、1.9 wt%或2 wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0016] 优选的,步骤(4)中将聚苯胺混合二甲亚砜的溶液分散于混合溶液B中,混合时间为2h;

优选的,步骤(5)中喷雾干燥塔的进口温度为120~300℃,例如120℃、130℃、140℃、150℃、175℃、200℃、225℃、250℃或300℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,出口温度为50~100℃,例如50℃、60℃、70℃、80℃、90℃或100℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用;

优选的,步骤(6)中,冷冻干燥包括如下步骤,

a、先将欲冻干物料置于冷至-10℃~-50℃的冻干箱内3-5h,使物料冷冻;b、打开真空扩散泵,压力降到1.3~13 Pa时,冰即开始升华,升华的水蒸气在冷凝器内结成冰晶;为保证冰的升华,开启加热系统,将搁板加热至30℃-60℃。

[0017] 所述冻干箱温度范围为-10℃~-50℃,例如-10℃、-20℃、-30℃、-40℃、-50℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0018] 冷冻时间范围为3-5 h,例如3 h、3.5 h、4 h、4.5 h、5 h等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0019] 真空扩散泵压力值范围为1.3~13 Pa,例如1.3 Pa、2.3 Pa、4.3 Pa、6.3 Pa、8.3 Pa、10.3 Pa、12 Pa、13 Pa等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0020] 搁板加热温度范围为30℃-60℃,例如30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0021] 优选的,步骤(7)中,还原气氛为氮气和/或氩气;烧结温度为600~800℃,优选为650~750℃;烧结时间为5~8 h。

[0022] 烧结的温度,例如600℃、650℃、700℃、750℃或800℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0023] 烧结的时间,例如5h、6 h、6.5 h、7 h或8h等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0024] 本发明制备方法制得的磷酸铁锂材料的平均粒度3~15μm,例如3μm、5μm、7μm、9μm、10μm、12μm或15μm等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0025] 本发明同时提供如上所述的制备方法得到的球形磷酸铁锂材料。

[0026] 本发明同时提供一种如上所述的制备方法制得的球形磷酸铁锂材料在锂离子电池中的应用。

[0027] 相对于现有技术,本发明所述的一种球形磷酸铁锂正极材料的制备方法,具有以下优势:

(1)本发明通过在分散阶段引入聚苯胺导电剂,能大大增强烧结后成品的导电率,提升产品电化学性能;其中,在烧结前对喷雾料进行冷冻干燥大幅减少前驱体的团聚,减少球形颗粒在烧结时发生的团聚长大;也大大减少了喷雾料烧结时因水分挥发带走的碳量,节约碳源成本。

[0028] (2)本发明工艺简单,可以有效改善正极材料的形貌,提高材料的电化学性能。与不加冷却干燥相比,增加喷雾料冷却干燥过程后,材料二次球形貌规整,2000周循环保持率从85%提高到了93%。

附图说明

[0029] 图1是本发明实施例1得到的磷酸铁锂的SEM图。

[0030] 图2是本发明实施例1得到的单颗磷酸铁锂球的SEM放大图。

[0031] 图3是本发明对比例1样品的SEM图。

具体实施方式

[0032] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,下面对本发明进一步详细说明。但下述的实施例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明保护范围以权利要求书为准。

[0033] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同含义。以下实施例中所用的试验试剂,如无特殊说明,均为常规生化试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0034] 以下为本发明典型但非限制性实施例。

[0035] 实施例1

本实施例按照如下方法制备磷酸铁锂:

(1)将磷酸铁、碳酸锂湿法研磨,得到混合溶液A,所述含有锂、铁和磷的反应原料中,Li:Fe:P的元素摩尔比为1:0.9:1;

(2) 加入蔗糖分散于混合溶液A中,得到混合溶液B,蔗糖质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的1wt%;

(3) 聚苯胺纤维(导电剂)溶解于二甲亚砜中,得到聚苯胺混合二甲亚砜的溶液(便于与前驱体混合均匀);

(4) 将聚苯胺混合二甲亚砜的溶液分散于混合溶液B中,得到混合溶液C,聚苯胺纤维(导电剂)的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的0.5wt%,二甲亚砜的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的0.5 wt%;

(5) 将混合溶液C进行喷雾干燥,得到喷雾料,喷雾干燥塔的进口温度为260℃,出口温度为80℃。

[0036] (6) 将喷雾料进行冷冻干燥(大幅除水分和二甲亚砜),得到烧结前驱体,冷冻干燥包括如下步骤,

a、先将欲冻干物料置于冷至-10℃的冻干箱内3h,使物料冷冻;b、打开真空扩散泵,压力降到1.3Pa时,冰即开始升华,升华的水蒸气在冷凝器内结成冰晶;为保证冰的升华,开启加热系统,将搁板加热至30℃,所述冻干箱温度范围为-10℃,冷冻时间为3h;

(7) 将步骤(6)得到的前驱体在氮气气氛条件下在700℃条件下,烧结得到成品。

[0037] 本实施例制备的磷酸铁锂材料的性能测试结果见表1。

[0038] 图1、图2为本实施例得到的产物的SEM图,由图可以看出,整体球形度好、分散均匀,单个球形颗粒生长良好,球形颗粒的平均粒度为6.5μm。

[0039] 实施例2

本实施例除了步骤(3)中Li:Fe:P的元素摩尔比为1.05:1:1之外,其他原料和操作均与实施例1相同。

[0040] 颗粒的平均粒度为6.8μm。

[0041] 本实施例制备的磷酸铁锂材料的性能测试结果见表1。

[0042] 实施例3

本实施例除了步骤(4)中碳酸锂替换为硝酸锂之外,其他原料和操作均与实施例1相同。

[0043] 颗粒的平均粒度为7.2μm。

[0044] 本实施例制备的磷酸铁锂材料的性能测试结果见表1。

[0045] 实施例4

本实施例除了步骤(5)中蔗糖替换为葡萄糖之外,其他原料和操作均与实施例1相同。

[0046] 颗粒的平均粒度为8.7μm。

[0047] 本实施例制备的磷酸铁锂材料的性能测试结果见表1。

[0048] 实施例5

本实施例按照如下方法制备磷酸铁锂:

(1) 将磷酸铁、硝酸锂湿法研磨,得到混合溶液A,所述含有锂、铁和磷的反应原料中, Li:Fe:P的元素摩尔比为1.1:0.9:1;

(2) 加入蔗糖分散于混合溶液A中,得到混合溶液B,蔗糖质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的1.4 wt%;

(3) 聚苯胺纤维(导电剂)溶解于二甲亚砜中,得到聚苯胺混合二甲亚砜的溶液(便于与前驱体混合均匀);

(4) 将聚苯胺混合二甲亚砜的溶液分散于混合溶液B中,得到混合溶液C,聚苯胺纤维(导电剂)的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的1.5wt%,二甲亚砜的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的1.2 wt%;

(5) 将混合溶液C进行喷雾干燥,得到喷雾料,喷雾干燥塔的进口温度为220℃,出口温度为90℃;

(6) 将喷雾料进行冷冻干燥(大幅除水分和二甲亚砜),得到烧结前驱体,冷冻干燥包括如下步骤:

a、先将欲冻干物料置于冷至-20℃的冻干箱内4h,使物料冷冻;b、打开真空扩散泵,压力降到1.7Pa时,冰即开始升华,升华的水蒸气在冷凝器内结成冰晶;为保证冰的升华,开启加热系统,将搁板加热至30℃,所述冻干箱温度范围为-15℃,冷冻时间为4h;

(7) 将步骤(6)得到的前驱体在氮气气氛条件下在750℃条件下,烧结得到成品。

[0049] 颗粒的平均粒度为4.7μm。

[0050] 本实施例制备的磷酸铁锂材料的性能测试结果见表1。

[0051] 实施例6

本实施例按照如下方法制备磷酸铁锂:

(1) 将磷酸铁、磷酸锂湿法研磨,得到混合溶液A,所述含有锂、铁和磷的反应原料中,Li:Fe:P的元素摩尔比为1.05:0.95:1;

(2) 加入柠檬酸分散于混合溶液A中,得到混合溶液B,蔗糖质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的1.8 wt%;

(3) 聚苯胺纤维(导电剂)溶解于二甲亚砜中,得到聚苯胺混合二甲亚砜的溶液(便于与前驱体混合均匀);

(4) 将聚苯胺混合二甲亚砜的溶液分散于混合溶液B中,得到混合溶液C,聚苯胺纤维(导电剂)的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的1.9wt%,二甲亚砜的质量为含有锂、铁和磷的反应原料质量的0.4 wt%;

(5) 将混合溶液C进行喷雾干燥,得到喷雾料,喷雾干燥塔的进口温度为290℃,出口温度为80℃;

(6) 将喷雾料进行冷冻干燥(大幅除水分和二甲亚砜),得到烧结前驱体,冷冻干燥包括如下步骤,

a、先将欲冻干物料置于冷至-28℃的冻干箱内3.5h,使物料冷冻;b、打开真空扩散泵,压力降到1.8Pa时,冰即开始升华,升华的水蒸气在冷凝器内结成冰晶;为保证冰的升华,开启加热系统,将搁板加热至50℃,所述冻干箱温度范围为-25℃,冷冻时间为3.5h;

(7) 将步骤(6)得到的前驱体在氮气气氛条件下在710℃条件下,烧结得到成品。

[0052] 颗粒的平均粒度为9.4μm。

[0053] 本实施例制备的磷酸铁锂材料的性能测试结果见表1。

[0054] 对比例1

本对比例为空白对照组,不加冷冻干燥。

[0055] 颗粒的平均粒度为18.7μm。

[0056] 本对比例制备的磷酸铁锂材料的性能测试结果见表1。

[0057] 图3为本实施例得到的产物的SEM图,由图可以看出球形颗粒发生较严重粘连,会极大影响整体形貌和电性能。

[0058] 性能测试方法:

将各实施例和对比例制备得到的磷酸铁锂材料进行如下性能测试:

(1) 晶须尺寸测试:用电子扫描显微镜测量样品晶须的直径和长度;

(2) 电化学测试:将本发明制得的磷酸铁锂材料制成正极极片,负极为石墨负极,隔膜是Celgard2400,电解液是1mol/L的 LiPF_6 、碳酸二甲酯和碳酸乙基甲酯混合液(体积比1:1:1),组装成18650圆柱单体电池。正极极片的制备过程包括:将正极材料、导电剂乙炔黑和粘结剂PVDF按质量百分比为94:3:3,以N-甲基吡咯烷酮作溶剂混合制成浆料后涂覆在铝箔上,真空烘干后制得正极极片。负极极片的制备过程包括将石墨、增稠剂CMC、粘结剂SBR、导电炭粉按重量比95:1:2:2在水系下进行负极配料,获得均匀的负极浆料,将制备好的负极浆料均匀涂布在负极集流体Cu箔上并冷却,获得负极片。在常温条件,将制得的圆柱电池在武汉金诺电子有限公司LAND电池测试系统上进行测试,充放电电压区间为2.0~3.65V,1C电流密度下,测试电池的首次放电比容量和第2000次循环放电比容量,计算2000次循环容量保持率,2000次循环容量保持率=第2000次循环放电比容量/首次放电比容量。

[0059] 测试结果如下表1所示:

表1 测试结果

项目	平均粒度(nm)	1C首次放电比容量(mAh/g)	第2000次循环放电比容量(mAh/g)	2000次循环容量保持率(%)
实施例1	6.5	156.4	147.0	93.98
实施例2	6.8	158.7	149.9	94.45
实施例3	7.2	156.1	146.9	94.10
实施例4	8.7	157.6	148.3	94.10
实施例5	4.7	157.2	147.5	93.83
实施例6	9.4	156.8	146.4	93.37
对比例1	18.7	136.0	101.1	74.34

通过表1可以看出,本发明实施例1-6制备的磷酸铁锂材料电化学性能良好,这是因为上述实施例的制备方法是通过冷冻干燥再经过高温烧结得到球形磷酸铁锂,能显著提升材料的电化学性能。

[0060] 通过表1可以看出,对比例1相对于实施例1首次放电比容量、第2000次循环放电比容量和2000次循环容量保持率较低,是因为对比例1中未加入冷冻干燥。

[0061] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

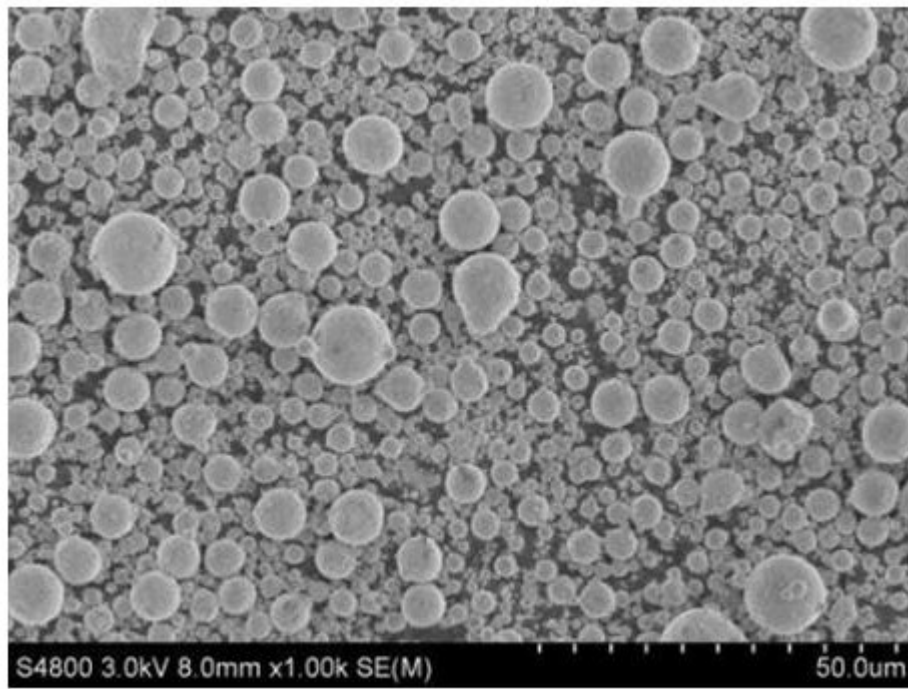


图1

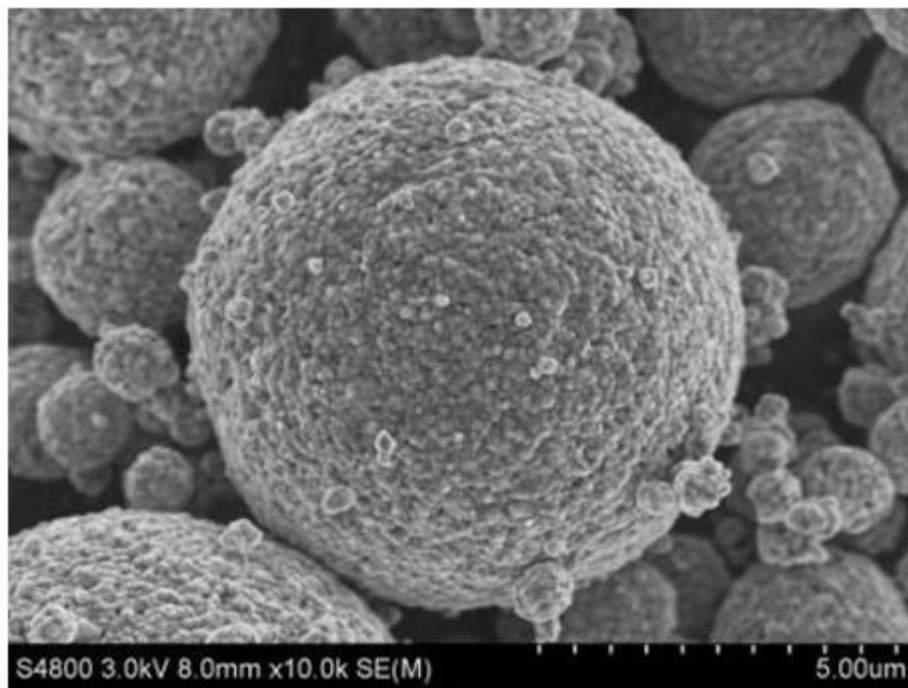


图2

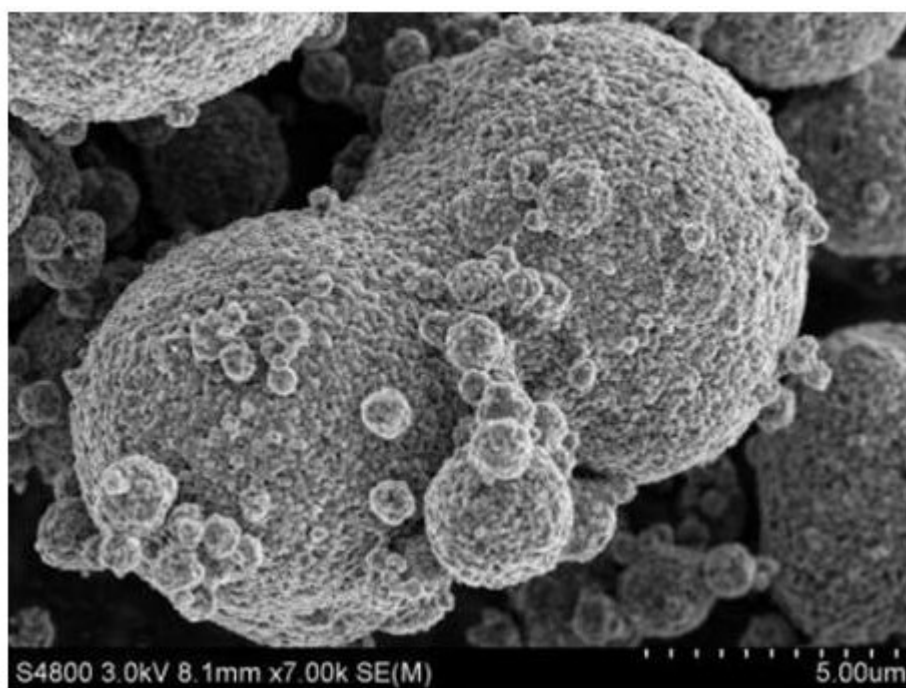


图3