



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113683071 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202110819236.8

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.07.20

(71) 申请人 广东邦普循环科技有限公司

地址 528137 广东省佛山市三水区乐平镇
智信大道6号

申请人 湖南邦普循环科技有限公司
湖南邦普汽车循环有限公司

(72) 发明人 张世庆 唐盛贺 阮丁山 唐春霞
李长东

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 薛建强

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

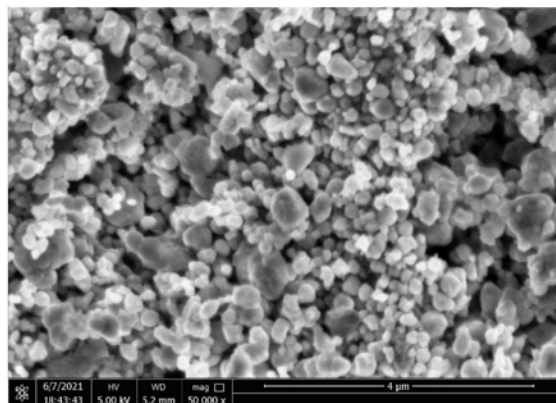
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种高倍率磷酸铁锂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高倍率磷酸铁锂的制备方法,先将配好的含有铁离子和磷酸根离子的混合溶液进行一次研磨,得到一次研磨浆料,再将一次研磨浆料、锂盐、有机碳源和金属盐添加剂混合,所得混合液进行二次研磨,得到二次研磨浆料,最后将二次研磨浆料进行喷雾干燥,所得干燥物料进行动态烧结,即得磷酸铁锂。本发明用研磨时产生的热量进行结晶析出,进行物料的充分混合,再进行动态烧结,使得所制备出的产品具有更为圆润的形貌和更优良的碳包覆层,产品性能较优;该工艺在一次研磨时巧妙地利用研磨产热结晶析出物料,同时保证粒度得到很好地控制,相比于普通的“先沉淀、干燥制备得到前驱体,再进行颗粒细化处理”的传统工艺更为简单有效。



1. 一种高倍率磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:将配好的含有铁离子和磷酸根离子的混合溶液进行一次研磨,得到一次研磨浆料;

S2:将所述一次研磨浆料、锂盐、有机碳源和金属盐添加剂混合,所得混合液进行二次研磨,得到二次研磨浆料;

S3:将所述二次研磨浆料进行喷雾干燥,所得干燥物料进行动态烧结,即得所述磷酸铁锂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述混合溶液的配制过程如下:将废铁屑溶解于酸溶液中,加碱液调节pH,加入磷酸铁晶种,再加入补偿剂进行磷铁配比补偿,得到所述混合溶液。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述酸溶液为磷酸或硝酸中的一种或两种。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述pH为0.5-3.0。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述补偿剂为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸二铵、磷酸三铵、磷酸铁、焦磷酸铁、铁粉、氧化铁、氢氧化铁或九水合硝酸铁中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述一次研磨和/或二次研磨使用的设备为砂磨机。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述一次研磨浆料中颗粒的粒径D50为100-1000nm。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述二次研磨浆料中颗粒的粒径D50为100-1200nm。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述烧结使用的设备为回转窑;优选的,控制所述回转窑高温段的温度为650-850℃,在高温段停留时间为4-15h,回转窑内的压力为40-300Pa。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述烧结后的物料还经过气流粉碎的工序,控制所述磷酸铁锂的粒径D50为0.5-3.0μm。

一种高倍率磷酸铁锂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料制备技术领域,具体涉及一种高倍率磷酸铁锂的制备方法。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂作为锂离子电池正极材料的重要一员,其以优异的安全性、稳定的长循环性以及无毒环保的绿色特性,一直备受锂电行业的热捧。当今,随着石油资源的枯竭,人们环保意识的提高,可再生的锂离子电池已然深入我们的生活之中,特别是磷酸铁锂电池更是以一种高歌猛进的姿态走进我们的生活,无论是现在还是未来,商用汽车、储能基站、各种电器设备等等都有磷酸铁锂的身影。当今世界炙手可热的5G技术的推广和应用更是要依赖于5G基站的建设,而磷酸铁锂正极材料正是作为基站能源供应的最好材料之一。然而,磷酸铁锂本身也有明显的缺点,其电子电导率和离子传导率低,特别是较差的电池倍率性能表现限制了磷酸铁锂的推广和应用。故为了提升磷酸铁锂正极材料的性能,特别是其倍率性能的提升,已然是磷酸铁锂正极材料重点研究方向之一。

[0003] 钢铁加工厂在加工生产钢铁材料过程中常常会有很多边角料、废屑(后面统称为废铁屑)产生,废铁屑本身作为一种固体废弃物,通常处理办法是进行回炉再造,重新熔铸成相应钢铁材料,这样的处理方法虽然简单但附加值低。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种一种高倍率磷酸铁锂的制备方法。

[0005] 根据本发明的一个方面,提出了一种高倍率磷酸铁锂的制备方法,包括以下步骤:

[0006] S1:将配好的含有铁离子和磷酸根离子的混合溶液进行一次研磨,得到一次研磨浆料;

[0007] S2:将所述一次研磨浆料、锂盐、有机碳源和金属盐添加剂混合,所得混合液进行二次研磨,得到二次研磨浆料;

[0008] S3:将所述二次研磨浆料进行喷雾干燥,所得干燥物料进行动态烧结,即得所述磷酸铁锂。

[0009] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述混合溶液的配制过程如下:将废铁屑溶解于酸溶液中,加碱液调节pH,加入磷酸铁晶种,再加入补偿剂进行磷铁配比补偿,得到所述混合溶液。以废铁屑作为铁源回收利用,能够降低约12%以上的原料成本。

[0010] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述废铁屑在溶解前经过水浸处理以洗除废铁屑表层残渣。

[0011] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述酸溶液为磷酸或硝酸中的一种或两种。

[0012] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述碱液为过氧化氢、氨水或碳酸铵中的

一种或几种。

[0013] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述pH为0.5-3.0。

[0014] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述补偿剂为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸二铵、磷酸三铵、磷酸铁、焦磷酸铁、铁粉、氧化铁、氢氧化铁或九水合硝酸铁中的一种或几种。

[0015] 在本发明的一些实施方式中,所述一次研磨和/或二次研磨使用的设备为砂磨机。

[0016] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述砂磨机的磨腔结构为棒销式、涡轮式或棒销-涡轮复合式;进一步地,砂磨机的磨腔材质为高强度耐磨氧化铝陶瓷材料;进一步地,砂磨机所用砂磨珠为氧化锆珠,确保研磨效率和不引入杂质。砂磨机的磨腔有温控指示可以很好地保证结晶温度和出料情况。

[0017] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述一次研磨浆料中颗粒的粒径D50为100-1000nm。

[0018] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述混合液中Li、Fe、P的摩尔比为(0.98-1.10):(0.95-1.02):1。

[0019] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述有机碳源的加入量为所述锂盐质量的10%-70%;所述金属盐添加剂的加入量为所述锂盐质量的0.5-5.0%。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述锂盐为碳酸锂、醋酸锂、氢氧化锂或硝酸锂中的一种或几种;所述有机碳源为淀粉、蔗糖、纤维素、无水葡萄糖、一水葡萄糖、无水柠檬酸、一水柠檬酸、草酸、甲壳素、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮、吐温40、吐温60或吐温80中的一种或几种;所述金属盐添加剂为偏钒酸铵、九水硝酸铬、氧化钛、钛酸四乙酯、钛酸四丁酯、氧化锌、硝酸锌、硝酸钡、碳酸钡、氧化铝、硝酸铝、氧化镍、氧化镁或碳酸镁中的一种或几种。

[0021] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述二次研磨浆料中颗粒的粒径D50为100-1200nm。

[0022] 在本发明的一些实施方式中,步骤S3中,所述干燥物料的粒度D50为0.5-50 μ m。

[0023] 在本发明的一些实施方式中,步骤S3中,所述烧结使用的设备为回转窑;优选的,控制所述回转窑高温段的温度为650-850 $^{\circ}$ C,在高温段停留时间为4-15h,回转窑内的压力为40-300Pa。回转窑具有连续进出料功能,可保持连续进料烧结和冷却出料,烧结周期短,控制点少,方便提高烧结效率,设备占地面积小,对厂房设备的资金投入成本降低10%左右,生产及维护成本更是降低13%以上,在利润层面具有较强的市场竞争力。

[0024] 在本发明的一些实施方式中,步骤S3中,所述烧结在惰性气氛下进行,优选为氮气气氛。

[0025] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述回转窑为特殊材质构造的回转窑,回转窑的炉管材质为耐高温耐腐蚀的高镍合金管,材质成分含有20-35%的Cr和25-55%的Ni,回转窑的内衬为耐高温高强度陶瓷片,能够降低磁异物和其他杂质的引入;回转窑内设横杆或搅拌杆,增强动态烧结,使物料烧结更为充分;回转窑的炉管外设有振动锤,防止物料粘壁;回转窑炉管内外均设有进气口,能够通入惰性气体保证物料在高温下不被氧化。

[0026] 在本发明的一些实施方式中,步骤S3中,所述烧结后的物料还经过气流粉碎的工序,控制所述磷酸铁锂的粒径D50为0.5-3.0 μ m。进一步地,磷酸铁锂的水分含量<1000ppm。

[0027] 根据本发明的一种优选的实施方式,至少具有以下有益效果:

[0028] 1、本发明用研磨时产生的热量进行结晶析出,进行物料的充分混合,再进行动态烧结,使得所制备出的产品具有更为圆润的形貌和更优良的碳包覆层,产品性能较优,相比于市售功率型产品,其倍率性能有了很大的提高,0.1C放电比容量可达160mAh/g,首效稳定在98%以上;高倍率充放电情况下5.0C放电比容量可达132mAh/g,循环稳定性好,属于较优的功率型磷酸铁锂正极材料产品。

[0029] 2、该工艺方法在一次研磨时巧妙地利用研磨产热结晶析出物料,同时保证粒度得到很好地控制,相比于普通的“先沉淀、干燥制备得到前驱体,再进行颗粒细化处理”的传统工艺更为简单有效,进一步降低了成本。

附图说明

[0030] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明,其中:

[0031] 图1为本发明实施例5的SEM图片;

[0032] 图2为本发明实施例5和市面同类型产品在不同倍率下的放电曲线对比图。

具体实施方式

[0033] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0034] 实施例1

[0035] 本实施例制备了一种高倍率磷酸铁锂,具体过程为:

[0036] (1) 将废铁屑样品1用水浸洗除掉铁屑表层残渣,再将其溶解于2mol/L磷酸和1.5mol/L硝酸的混合液中,不断搅拌下加入氨水和过氧化氢调节pH为1.0,然后加入磷酸铁晶种,再加入铁粉和磷酸二氢铵作为补偿剂进行配比补偿,用砂磨机进行一次研磨,利用砂磨产生的热量进行结晶析出,同时控制出料粒径D50在425nm左右;

[0037] (2) 将一次研磨浆料加入到锂盐、有机碳源、金属盐添加剂的混合液中,进行二次混合研磨,控制最终混合液Li:Fe:P摩尔比为1.02:0.98:1,其中锂盐为碳酸锂,有机碳源为锂盐质量的32%的无水葡萄糖和锂盐质量的17%的一水柠檬酸,金属盐添加剂为锂盐质量的1.2%的氧化钛和锂盐质量的2.5%的九水合硝酸铬,二次研磨浆料出料粒径D50为350nm;

[0038] (3) 将二次研磨浆料进行喷雾干燥,控制出料粒径D50在20 μ m左右,将喷雾干燥后的物料投入到特殊材质构造的回转窑中,在纯氮气气氛下进行连续动态烧结,控制高温段温度为790 $^{\circ}$ C,高温段停留6h,并维持炉压在150Pa左右,对烧结后的物料进行气流粉碎,粉碎粒度D50为1.62 μ m,出料水分含量436ppm,所得物料即为高倍率磷酸铁锂正极材料。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例制备了一种高倍率磷酸铁锂,具体过程为:

[0041] (1) 将废铁屑样品1用水浸洗除掉铁屑表层残渣,再将其溶解于1.5mol/L磷酸和1.0mol/L硝酸的混合液中,不断搅拌下加入氨水和碳酸铵调节pH为2.0,然后加入磷酸铁晶种,再加入九水合硝酸铁和磷酸二铵作为补偿剂进行配比补偿,用砂磨机进行一次研磨,利

用砂磨产生的热量进行结晶析出,同时控制出料粒径D50在550nm左右;

[0042] (2) 将一次研磨浆料加入到锂盐、有机碳源、金属盐添加剂的混合液中,进行二次混合研磨,控制最终混合液Li:Fe:P摩尔比为1.0:0.96:1,其中锂盐为氢氧化锂,有机碳源为锂盐质量的37%的蔗糖和锂盐质量的10%的吐温80,金属盐添加剂为锂盐质量的1.8%的钛酸四丁酯和锂盐质量的1.5%的氧化铝,二次研磨浆料出料粒径D50为355nm;

[0043] (3) 将二次研磨浆料进行喷雾干燥,控制出料粒径D50在25 μ m左右,将喷雾干燥后的物料投入到特殊材质构造的回转窑中,在纯氮气气氛下进行连续动态烧结,控制高温段温度为750 $^{\circ}$ C,高温段停留9h,并维持炉压在200Pa左右,对烧结后的物料进行气流粉碎,粉碎粒度D50为1.18 μ m,水分含量338ppm,所得物料即为高倍率磷酸铁锂正极材料。

[0044] 实施例3

[0045] 本实施例制备了一种高倍率磷酸铁锂,具体过程为:

[0046] (1) 将废铁屑样品2用水浸洗除掉铁屑表层残渣,再将其溶解于2mol/L磷酸和1.2mol/L硝酸的混合液中,不断搅拌下加入氨水和碳酸铵调节pH为1.6,然后加入磷酸铁晶种,再加入氢氧化铁和磷酸作为补偿剂进行配比补偿,用砂磨机进行一次研磨,利用砂磨产生的热量进行结晶析出,同时控制出料粒径D50在725nm左右;

[0047] (2) 将一次研磨浆料加入到锂盐、有机碳源、金属盐添加剂的混合液中,进行二次混合研磨,控制最终混合液Li:Fe:P摩尔比例1.05:0.97:1,其中锂盐为碳酸锂,有机碳源为锂盐质量的38%的蔗糖和锂盐质量的8.5%的聚乙烯吡咯烷酮,金属盐添加剂为锂盐质量的1.6%的偏钒酸铵和锂盐质量的1.3%的硝酸锌,二次研磨浆料出料粒径D50为500nm;

[0048] (3) 将二次研磨浆料进行喷雾干燥,控制出料粒径D50在30 μ m左右,将喷雾干燥后的物料投入到特殊材质构造的回转窑中,在纯氮气气氛下进行连续动态烧结,控制高温段温度为760 $^{\circ}$ C,高温段停留8.5h,并维持炉压在200Pa左右,对烧结后的物料进行气流粉碎,粉碎粒度D50为1.56 μ m,水分含量373ppm,所得物料即为高倍率磷酸铁锂正极材料。

[0049] 实施例4

[0050] 本实施例制备了一种高倍率磷酸铁锂,具体过程为:

[0051] (1) 将废铁屑样品2用水浸洗除掉铁屑表层残渣,再将其溶解于1.8mol/L磷酸和1.5mol/L硝酸的混合液中,不断搅拌下加入氨水和过氧化氢调节pH为1.3,然后加入磷酸铁晶种,再加入铁粉和磷酸作为补偿剂进行配比补偿,用砂磨机进行一次研磨,利用砂磨产生的热量进行结晶析出,同时控制出料粒径D50在720nm左右;

[0052] (2) 然后将一次研磨浆料加入到锂盐、有机碳源、金属盐添加剂的混合液中,进行二次混合研磨,控制最终混合液Li:Fe:P摩尔比为1.03:0.96:1,其中锂盐为氢氧化锂,有机碳源为锂盐质量的37%的一水葡萄糖和锂盐质量的15.2%的聚丙烯酸,金属盐添加剂为锂盐质量的1.8%的钛酸四丁酯和锂盐质量的1.4%的硝酸锌,二次研磨浆料出料粒径D50为400nm;

[0053] (3) 将二次研磨浆料进行喷雾干燥,控制出料粒径D50在25 μ m左右,将喷雾干燥后的物料投入到特殊材质构造的回转窑中,在纯氮气气氛下进行连续动态烧结,控制高温段温度为780 $^{\circ}$ C,高温段停留10h,并维持炉压在250Pa左右,对烧结后的物料进行气流粉碎,粉碎粒度D50为1.48 μ m,水分含量375ppm,所得物料即为高倍率磷酸铁锂正极材料。

[0054] 实施例5

[0055] 本实施例制备了一种高倍率磷酸铁锂,具体过程为:

[0056] (1) 将废铁屑样品2用水浸洗除掉铁屑表层残渣,再将其溶解于1.6mol/L磷酸和1.5mol/L硝酸的混合液中,不断搅拌下加入氨水和过氧化氢调节pH为1.1,然后加入磷酸铁晶种,再加入铁粉和磷酸二氢铵作为补偿剂进行配比补偿,用砂磨机进行一次研磨,利用砂磨产生的热量进行结晶析出,同时控制出料粒径D50在950nm左右;

[0057] (2) 将一次研磨浆料加入到锂盐、有机碳源、金属盐添加剂的混合液中,进行二次混合研磨,控制最终混合液Li:Fe:P摩尔比为1.04:0.98:1,其中锂盐为碳酸锂,有机碳源为锂盐质量的33%的蔗糖和锂盐质量的13.8%的聚乙二醇,金属盐添加剂为锂盐质量的1.2%的氧化钛和锂盐质量的1.7%的碳酸镁,二次研磨浆料出料粒径D50为330nm;

[0058] (3) 将二次研磨浆料进行喷雾干燥,控制出料粒径D50在20 μ m左右,将喷雾干燥后的物料投入到特殊材质构造的回转窑中,在纯氮气气氛下进行连续动态烧结,控制高温段温度为770 $^{\circ}$ C,高温段停留9h,并维持炉压在150Pa左右,对烧结后的物料进行气流粉碎,粉碎粒度D50为1.64 μ m,水分含量406ppm,所得物料即为高倍率磷酸铁锂正极材料。

[0059] 试验例

[0060] 电性能测试按照以下方法执行:称取3-5g实施例1-5制得的磷酸铁锂正极材料及相应的PVDF(聚偏氟乙烯)、SP碳以92:5:3的质量比例混合后在NMP(N-甲基吡咯烷酮)中进行分散调浆,再均匀涂布于平整的铝箔上,在烘箱中烘烤至干燥,辊压后冲压成15mm直径的正极圆片,在干燥惰性气体手套箱中,以金属锂片作为负极材料,以聚丙烯微孔膜作为隔膜,以溶解在碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合液中的1mol/L六氟磷酸锂作为电解液,组装成扣式电池。控制测试电压范围在2.0-3.8V之间进行扣式电池测试。市面同类型产品进行相同的电池组装和测试,测试结果如表1所示。

[0061] 表1

实施例	0.1C 首次放电比容量 (mAh/g)	0.1C 首次充放电效率 (%)	5.0C 放电比容量 (mAh/g)
1	158.4	98.68	129.9
2	159.5	98.76	131.2
3	157.6	97.64	128.7
4	158.6	98.78	130.4
5	160.3	99.24	132.5
市面产品	157.8	97.80	125.7

[0063] 由表1可知,实施例1-5的产品性能较优,相比于市售功率型产品,其倍率性能有了很大的提高,0.1C放电比容量可达160mAh/g,首效稳定在98%以上,高倍率充放电情况下5.0C放电比容量可达132mAh/g,循环稳定性好,属于较优的功率型磷酸铁锂正极材料产品。

[0064] 表2为清洗后的废铁屑ICP测试结果。

[0065] 表2

[0066]

主杂质元素	单位	废铁屑样品 1	废铁屑样品 2
Fe	%	96.57	96.61
C	%	1.63	1.59
Ni	ppm	672	685
Cr	ppm	223	183
Cu	ppm	35	43
Mn	ppm	138	121

[0067]

Ca	ppm	142	124
S	ppm	346	374
Si	ppm	68	65
Na	ppm	112	98
K	ppm	35	43

[0068] 由表2可知,所用废铁屑主要是C和Ni含量较为突出,但并不影响最终产品性能发挥。

[0069] 图1为实施例5制得的磷酸铁锂的SEM图,从图中可以看出所得材料颗粒圆润、均一,碳包覆层良好,对于电性能的稳定发挥具有重要作用。

[0070] 图2为实施例5制得的磷酸铁锂和市面同类型产品在不同倍率下的放电曲线对比图,从图中可以看到实施例5的0.1C和5.0C放电比容量均明显优于市面产品。

[0071] 上面结合附图对本发明实施例作了详细说明,但是本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

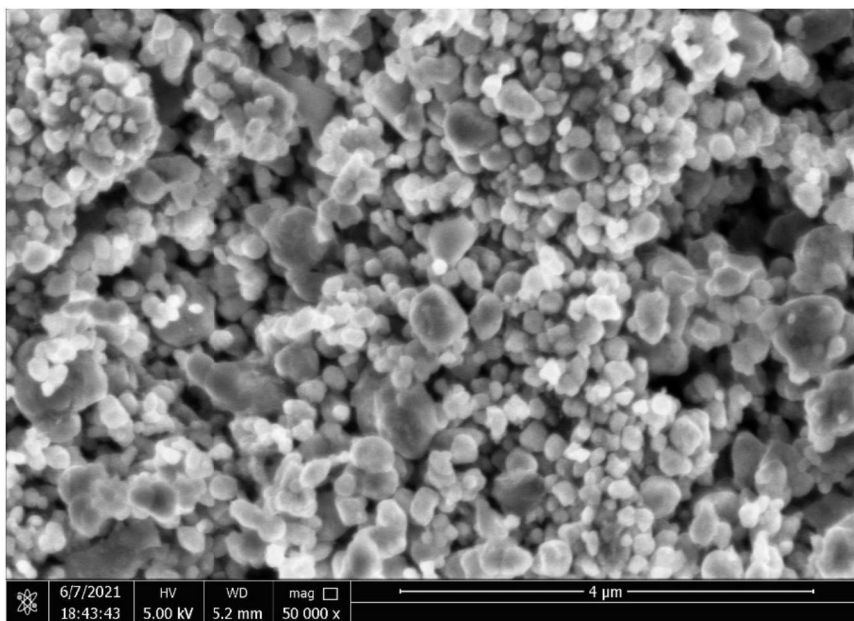


图1

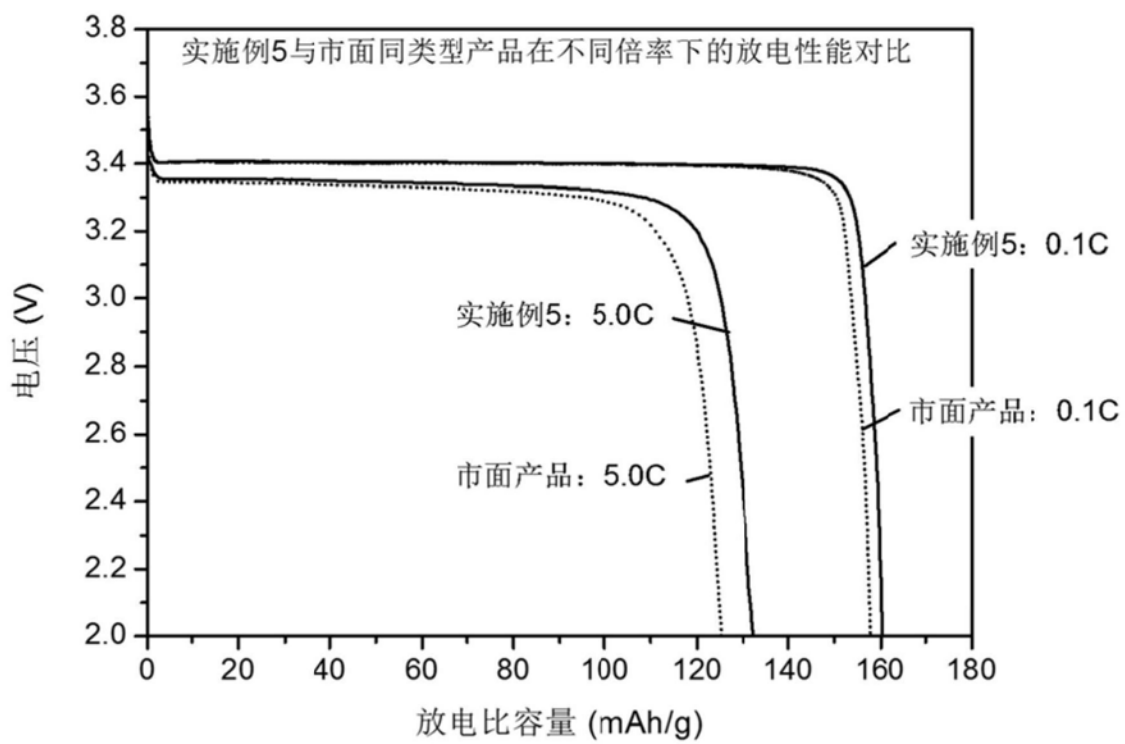


图2