



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935838 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201710313095.6

(22)申请日 2017.05.05

(71)申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

(72)发明人 卑凤利 刘家伟 甘攀峰 张玉环
于洪珺 杨楠

(74)专利代理机构 南京理工大学专利中心
32203

代理人 邹伟红 朱显国

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

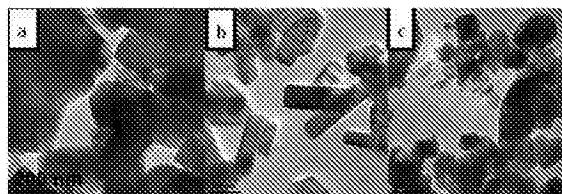
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

制备单向择优生长高电化学活性的磷酸铁锂四元复合材料的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备单向择优生长高电化学活性的磷酸铁锂四元复合材料的方法;其步骤为:将单方向择优生长的棒状 LiFePO_4 分散于乙醇中,滴加稀硫酸以在 LiFePO_4 表面形成活性位点,搅拌条件下先后加入一定浓度的 CuCl_2 和 NaOH 水溶液,化学沉淀法结合高温处理合成 CuO 包覆的 LiFePO_4 复合材料;将 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}$ 分散于有机溶剂 N,N -二甲基甲酰胺中形成悬浊液,加入还原氧化石墨烯和硝酸银超声一定时间,蒸发溶剂,丙酮分散洗涤,烘干,这样即可得到目标材料。本工艺发明过程简单,原料来源广泛,有利于大规模工业生产;所制备的锂离子电池正极材料具有优良的倍率充放电性能和优异的循环使用寿命。



1. 一种制备单向择优生长高电化学活性的磷酸铁锂四元复合材料的方法,其特征在于,包括下列步骤

(1) 以磷酸、七水合硫酸亚铁、氢氧化锂分别为磷源,铁源和锂源,以葡萄糖和抗坏血酸为还原剂和碳源,稀醋酸调节前驱体溶液 $\text{pH}=6.2\sim 6.5$,采用水热法合成单方向择优生长的棒状 LiFePO_4 ;

(2) 将 LiFePO_4 分散于乙醇中,滴加 LiFePO_4 摩尔量0.05 %的稀硫酸在 LiFePO_4 表面形成活性位点,搅拌条件下先后加入 CuCl_2 溶液和 NaOH 溶液反应, H_2 体积百分比为5%的 Ar/H_2 混合气中,以 $450\pm 10^\circ\text{C}$ 高温处理3h后,即得 CuO 包覆的磷酸铁锂复合材料 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}$;

(3) 将 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}$ 分散于有机溶剂 N,N -二甲基甲酰胺中形成悬浊液,加入还原氧化石墨烯和硝酸银超声2h,干燥,丙酮超声分散洗涤,蒸发溶剂,即可得到 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}/\text{RGO}$ 四元复合材料。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,葡萄糖和抗坏血酸的质量比为2:1,且两者质量之和为 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}/\text{RGO}$ 四元复合材料质量的15 %。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,水热反应温度 200°C ,水热反应时间15h。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中, $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}$ 中 CuO 负载量为2.5wt%。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,稀硫酸浓度为0.1M。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中, $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}/\text{RGO}$ 四元复合材料中 Ag 和 RGO 负载量之和为5wt%,其中 Ag 的负载量为2wt%。

制备单向择优生长高电化学活性的磷酸铁锂四元复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料制备技术领域,特别是涉及一种制备单向择优生长高电化学活性的磷酸铁锂四元复合材料的方法。

背景技术

[0002] 近年来电动汽车的发展如火如荼,然而,作为电动汽车的主要关键部件的电池,一直是制约电动汽车大规模应用的瓶颈。在动力电池领域,人们迫切需要寻求一种稳定高效,容量大,体积小,循环性能好的动力电池。 LiFePO_4 作为新一代电池正极材料从一经发现就受到人们的广泛关注,这种材料具有可大电流快速充放电,高温性能好,大容量,无记忆效应,环保,重量轻等优点,被公认为新一代的最具潜力的动力电池正极材料。目前 LiFePO_4 还没有大规模的应用到电动汽车用动力电池中来,这是因为它还存在着很多亟待解决的问题:在环境温度较低时候, LiFePO_4 电化学性能下降明显,这也降低了它所能使用的外部环境条件。由于 LiFePO_4 振实密度较小,这给了将 LiFePO_4 电池小型化提出了挑战。此外, LiFePO_4 中锂离子扩散速率和电子的导电率都较低,大电流充放电时电池容量衰减严重。因此,对于磷酸铁锂材料来说,要是想广泛应用于锂离子电池的正极材料,首先要做的就是想办法加快离子扩散速率,提高电子导电率。

[0003] 碳材料包覆和金属纳米粒子包覆技术是目前研究较多的改性方法。碳包覆改性目前比较普遍的做法是通过在合成材料中加入葡萄糖,果糖,聚乙二醇等有机碳源,经过焙烧后可以实现对 LiFePO_4 材料的表面包覆,该碳层可以提高颗粒间的电导率,同时抑制颗粒的成长,提高材料的电化学性能。但是现有技术中,加入的碳源由于用量比较大,增加了产品中的碳含量,使得有效活性物质含量比较低,而且碳化后的碳层由于结构疏松,导电性也没有得到极大地提高。在制成电池后,电池中的电解液由于与活性物质 LiFePO_4 表面比较厚碳层阻隔,不利于充分接触。大多数的报道文献中,人们采用固相合成法合成的材料表面有比较明显的空穴,这些空穴的存在也不利于材料与电解液的接触和表面锂离子的有效迁移。

发明内容

[0004] 本发明为了解决在大电流快速充放电条件下保持锂离子电池正极材料稳定性和提高电池容量的问题,特提供了一种制备单向择优生长高电化学活性的磷酸铁锂四元复合材料的方法。

[0005] 实现本发明的目的的技术解决方案是:一种制备单向择优生长高电化学活性的磷酸铁锂四元复合材料的方法,包括下列步骤

(1)以磷酸、七水合硫酸亚铁、氢氧化锂分别为磷源,铁源和锂源,以葡萄糖和抗坏血酸为还原剂和碳源,稀醋酸调节前驱体溶液 $\text{pH}=6.2\sim 6.5$,采用水热法合成单方向择优生长的棒状 LiFePO_4 ;

(2)将 LiFePO_4 分散于乙醇中,滴加 LiFePO_4 摩尔量0.05 %的硫酸(稀释至0.1M)在

LiFePO₄表面形成活性位点,搅拌条件下先后加入CuCl₂溶液和NaOH溶液反应,H₂体积百分比为5%的Ar/H₂混合气中,以450±10℃高温处理3h后,即得CuO包覆的磷酸铁锂复合材料LiFePO₄/CuO;

(3)将LiFePO₄/CuO分散于有机溶剂N-N-二甲基甲酰胺(DMF)中形成悬浊液,加入还原氧化石墨烯和硝酸银超声2h,干燥,丙酮超声分散洗涤,蒸发溶剂,即可得到LiFePO₄/CuO/Ag/RGO四元复合材料。

[0006] 上述步骤(1)中,葡萄糖和抗坏血酸的质量比为2:1,且两者质量之和为目标产物LiFePO₄/CuO/Ag/RGO四元复合材料质量的15%。

[0007] 上述步骤(1)中,水热反应温度200℃,水热反应时间15h。

[0008] 上述步骤(2)中,LiFePO₄/CuO中CuO负载量为2.5wt%。

[0009] 上述步骤(3)中,LiFePO₄/CuO/Ag/RGO四元复合材料中Ag和RGO负载量之和为5wt%,其中Ag的负载量为2wt%。

[0010] 与现有技术相比,本发明的积极效果是:(1)利用水热法控制一定条件一步合成单方向择优生长的棒状LiFePO₄。(2)化学沉淀法结合高温处理方法,在棒磷酸铁锂表面沉积了一层惰性金属氧化物CuO,大电流充放电下起到表面稳定剂的作用(3)在高温处理过程中,少量未反应的葡萄糖和抗坏血酸在高温条件下碳化,包覆在材料表面形成一层碳膜(4)有机溶剂还原AgNO₃过程中生成的Ag纳米粒子能够沉积在LiFePO₄表面以及填充到LiFePO₄材料与石墨烯之间的空隙,石墨烯具有的单原子厚度和极高的电导率,两者结合能够极大地提高材料整体的电导率。本发明所用原料来源广泛,且价格便宜,工艺过程简单,材料的电化学性能理想,可规模化生产具有极大的经济效益。

附图说明

[0011] 图1是不同pH值条件下得到的LiFePO₄的TEM图,图a(pH=4~4.5)、图b(pH=6~6.5)、图c(pH=8~8.5)。

[0012] 图2是最优条件下制备的LiFePO₄(图a)、LiFePO₄/CuO(图b)和LiFePO₄/CuO/Ag/RGO(图c)材料的TEM图。

[0013] 图3是制备的LiFePO₄/CuO/Ag/RGO复合材料的XRD图。

[0014] 图4是制备的LiFePO₄/CuO/Ag/RGO复合材料在不同倍率条件下首次充放电曲线图。

[0015] 图5是制备的LiFePO₄/CuO/Ag/RGO复合材料在不同倍率下循环充放电100次的衰减图。

具体实施方式

[0016] 下面结合附图对本发明的实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。

[0017] 实施例本发明目标产物LiFePO₄/CuO/Ag/RGO复合材料通过以下步骤制得:

(1)水热法制备单方向择优生长的LiFePO₄:按照摩尔比1:1:3分别称取磷酸11.530g、七水合硫酸亚铁27.802g、氢氧化锂12.588g,2.103g葡萄糖,1.052g抗坏血酸并分别配制水溶液。按先磷酸、接着滴加氢氧化锂、最后滴加七水合硫酸亚铁和碳源的先后顺序加入到

三口烧瓶中,滴加过程中不断通入氮气排出以排出溶解的氧气。滴加稀醋酸调节溶液pH值(最优为6.4),快速搅拌15min,并将所得的混合液迅速转移到5个100ml的反应釜中,于马弗炉中200℃水热反应15h,过滤,水洗三遍,醇洗三遍,真空干燥箱110℃干燥过夜;

(2) 化学沉淀法结合高温处理方法合成 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}$ 复合材料:取上步合成的 LiFePO_4 分散于乙醇中,超声分散1h;滴加两滴稀硫酸在 LiFePO_4 表面形成活性位点,搅拌条件下先后逐滴加入一定量0.2M的 CuCl_2 和化学计量比的 NaOH 水溶液(0.1M)形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,混合物继续搅拌12h;将沉淀过滤,用去离子水洗涤至过滤液pH=7;60℃下真空干燥4h,后在含5% H_2 的Ar中高温处理2h即可得到CuO包覆的磷酸铁锂材料 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}$;

(3) 有机溶剂还原 AgNO_3 法合成复合材料Ag/RGO包覆的 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}/\text{RGO}$ 的正极材料:先将一定配比的石墨烯与硝酸银分散于有机溶剂N-N-二甲基甲酰胺(DMF)形成悬浊液,超声处理2h。DMF不但作为溶剂和分散剂,还对 AgNO_3 具有还原作用;然后将有机溶剂DMF蒸发去除,再将混合物超声分散在丙酮溶剂中2.5h,以达到均匀稳定的分散,最后再将有机溶剂60℃条件下烘干,四元复合材 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}/\text{RGO}$;

(4) 采用透射电镜TEM对产物的形貌进行观察和分析,附图1为不同pH条件下产物的TEM图。从图中可以看出 $\text{pH}=6\sim 6.5$ 时得到的 LiFePO_4 为均匀分布的棒状结构,表面光滑,粒径较小且均一,分散性好。 pH 值过低时得到的产物虽然仍为棒状结构,但粒径较大,团聚严重。而 pH 值过高时则为具有无规则形貌,大小不均的团聚体。附图2为最优条件下得到的一系列材料TEM图,图片显示所制备的 LiFePO_4 为单方向择优生长的棒状结构,负载材料包覆在磷酸铁锂表面,形成稳定的导电网络。对制备出的四元复合材料进行XRD表征,如附图3, $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}/\text{RGO}$ 复合材料具有明显的 LiFePO_4 特征峰,峰形尖锐,出峰位置与标准谱图一致,无其他杂质峰,说明包覆材料并没有改变 LiFePO_4 的晶体结构。将得到的复合材料制作成电极片作为纽扣电池的正极,以锂片作为负极,对其进行充放电测试和循环性能测试,见附图4和附图5。测试结果显示,在不同倍率充放电条件下,电池都能有较好的充放电平台,充放电电压稳定平顺,在低倍率电流条件下,几乎得到理论值的比容量(170mAh/g),且在大倍率充放电条件下所得到的充放电平台依然平稳,比容量保持在较高水平。进行不同倍率下100次充放电后,材料的比容量衰减很小,且恢复到初始倍率后,材料的比容量几乎没有发生变化,足以证明我们发明的此方法制备出的 $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}/\text{RGO}$ 复合材料作为锂离子电池阳极材料具有较好的结构稳定性和优异的电化学性能,应用前景广泛。

[0018] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

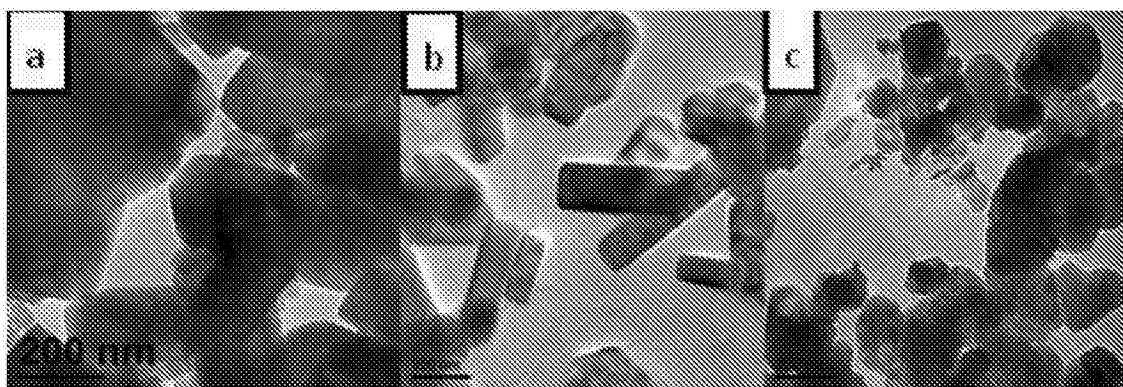


图1

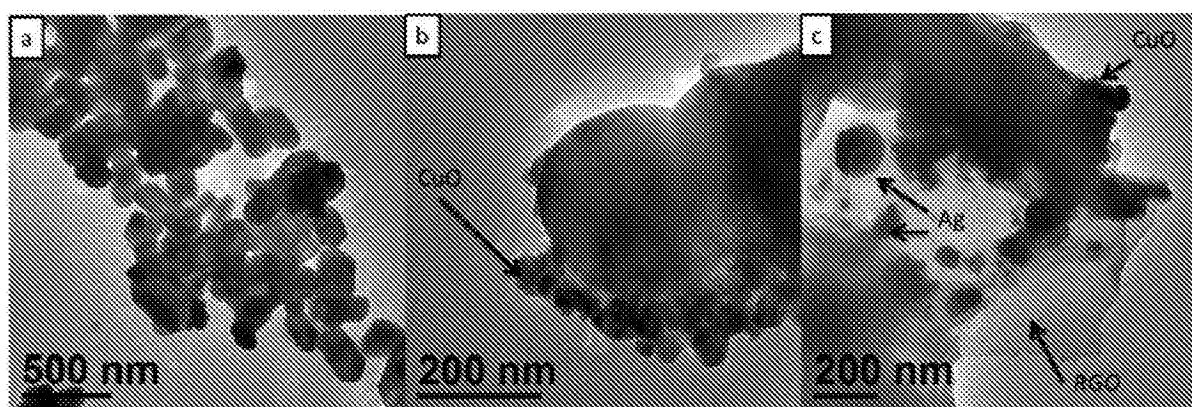


图2

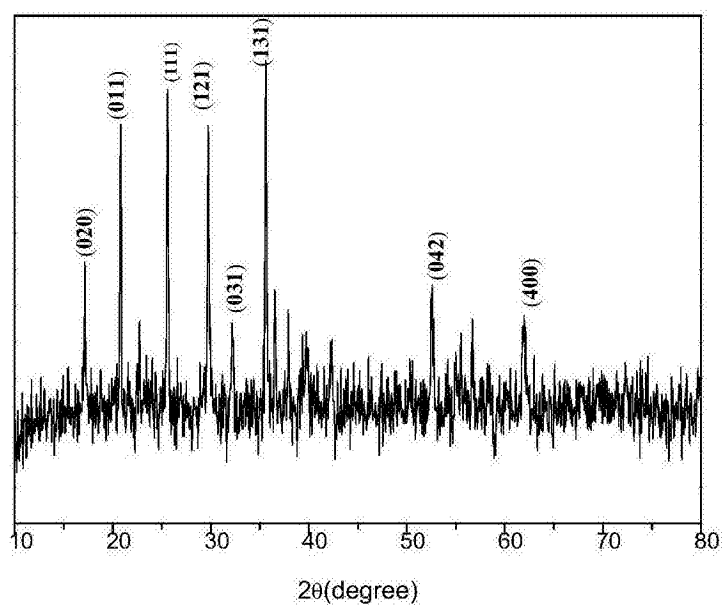


图3

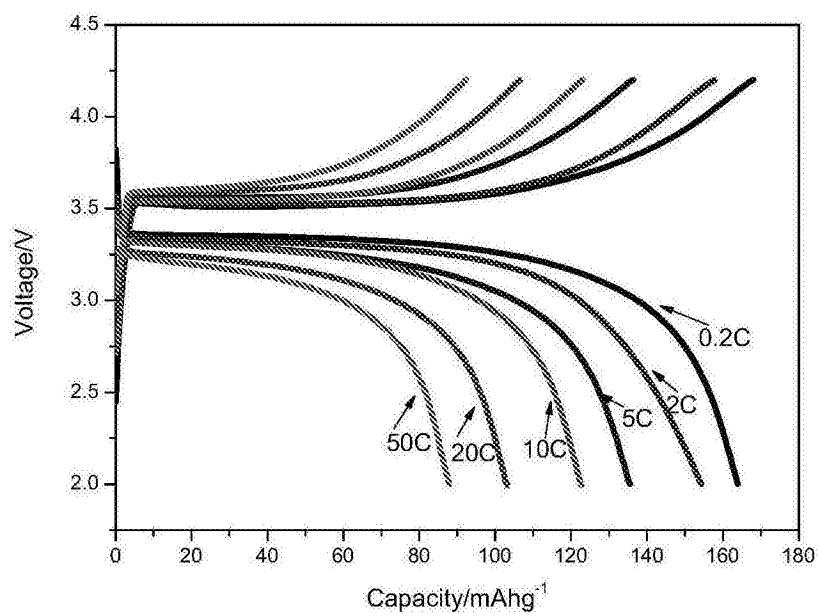


图4

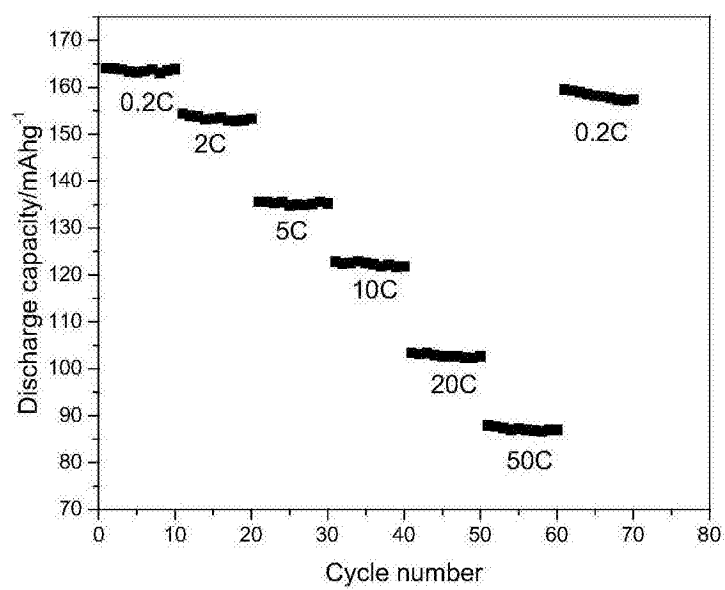


图5