



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106946236 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710176851.5

(22)申请日 2017.03.23

(71)申请人 湖南工学院

地址 421002 湖南省衡阳市珠晖区衡花路
18号

(72)发明人 姜晓明 廖方正 李嘉敏

(74)专利代理机构 长沙星耀专利事务所 43205

代理人 龙腾 黄丽

(51)Int.Cl.

C01B 25/37(2006.01)

C01B 25/45(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

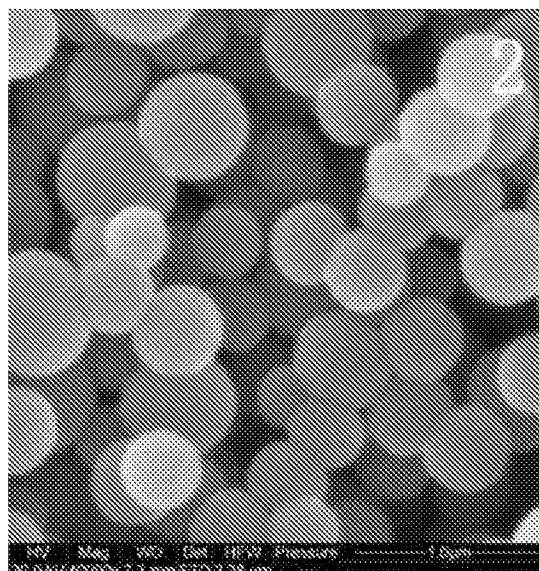
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

无定形纳米球形活性磷酸铁水合物及其制备方法及应用

(57)摘要

无定形纳米球形活性磷酸铁水合物及其制备方法和应用,所述无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的制备方法包括以下步骤:(1)制备缓释剂溶液1;(2)制备表面活性剂溶液2;(3)混合缓释剂溶液1和表面活性剂溶液2,得溶液A;(4)制备九水硝酸铁溶液;(5)将九水硝酸铁溶液滴加到溶液A中,制得溶液B;(6)往溶液B中加入磷酸溶液,制得溶液C;(7)将溶液C转入聚四氟乙烯内胆反应釜中水热反应,冷却后分离并干燥得到白色粉末,即为无定形纳米球形活性磷酸铁水合物。该方法制备过程反应时间短、产物粒径小且均匀,通过该方法制备的磷酸铁水合物锂化得到的磷酸铁锂振实密度较大,最终得到的电池产品具有良好的高倍率充放电性能。



1. 无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的制备方法,包括以下步骤:
取缓释剂溶解于蒸馏水中,得溶液1;
所述缓释剂与蒸馏水的质量比为(1-6):50;
(2)取表面活性剂溶解于蒸馏水中,得溶液2;
所述表面活性剂与蒸馏水的质量比为(1-3):100;
(3)混合溶液1和溶液2,得溶液A;
(4)称取分析纯的九水硝酸铁作为铁源,溶解于蒸馏水中,得九水硝酸铁溶液;
所述九水硝酸铁与蒸馏水的质量比为(0.2-4):90;
(5)将步骤(4)所得九水硝酸铁溶液滴加到步骤(3)所得溶液A中,搅拌混合均匀后得溶液B;
所述九水硝酸铁溶液与溶液A的质量比为(0.84-0.93):1;
(6)取磷酸溶液,所述磷酸溶液中的磷酸与步骤(4)称取的九水硝酸铁摩尔比为1:(0.8-1.2);将磷酸溶液加入步骤(5)所得溶液B中,搅拌混合均匀后得溶液C;
将步骤(6)所得溶液C转入水热反应釜中,在80-100℃水浴条件下反应2-8小时;
冷却后再固液分离,所得固体产物洗涤后分离得到白色沉淀;将所述白色沉淀烘干后得白色粉末,即为无定形纳米球形活性磷酸铁水合物。
2. 根据权利要求1所述的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述缓释剂为尿素。
3. 根据权利要求1或2所述的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠或十六烷基三甲基溴化铵。
4. 根据权利要求3所述的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的制备方法,其特征在于:步骤(6)中所述磷酸溶液的质量浓度为85%。
5. 一种无定形纳米球形活性磷酸铁水合物,其特征在于:采用权利要求1-4中任意一项所述的方法制备得到。
6. 用权利要求5所述的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物制备磷酸铁锂的方法,包括以下步骤:
(1)称取所述无定形纳米球形活性磷酸铁水合物;
(2)按照每30-100g的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物称取 50 克聚乙二醇,根据氢氧化锂和无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的摩尔比为 1:(0.9-1.1)称取氢氧化锂;
(3)将无定形纳米球形活性磷酸铁水合物、聚乙二醇和氢氧化锂三种物质共同研磨混合均匀,得到糊状产物;
(4)将糊状产物放入氩气气氛下,于450-850℃煅烧3-10小时;
(5)自然冷却,得到黑色产物,即为球形结构的磷酸铁锂。
7. 一种球形结构的磷酸铁锂,其特征在于:采用权利要求6所述的方法制备得到。

无定形纳米球形活性磷酸铁水合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池正极材料技术领域,特别涉及一种无定形纳米球形活性磷酸铁水合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂电池因其安全稳定、原料便宜且储量丰富得到广泛应用,但同时因其电导率相对较低,应用范围受到一定影响。为提高电导率,通常需要合成纳米级磷酸铁锂,但将材料做至纳米级后,材料的振实密度有所降低,从而使最终电池产品的能量密度降低(也就是说,要想提高电导率,就需要将材料粒径做得更小,而粒径做小将导致振实密度降低,从而导致能量密度降低)。目前在 LiFePO_4 的合成中,为保证产品质量,往往采用价格昂贵的二价铁(常用二价铁原料: FeSO_4 ; FeCl_2 ; NH_4FeSO_4),使生产成本增加。此外,生产中为简化工序,降低成本,采用“一步法”(即一次合成 LiFePO_4)合成 LiFePO_4 ,比“二步法”(先合成 FePO_4 ,再合成 LiFePO_4)合成的材料的性能稍差些。其他合成方法,如微波法,其性能相对较差,设备较贵;使用碳纳米管,性能较好,但成本较高,且难以工业化生产。

[0003] 专利号为“201410316789.1”的中国发明专利公开了一种3D 微纳结构球形活性磷酸铁的制备方法,其使用廉价的三价铁源,结合表面活性剂,合成了具有特殊电化学活性的“3D 微纳结构”磷酸铁材料。该材料能极好地为后期锂化后得到的 LiFePO_4 电极材料提供结构基础,克服了以往材料中纳米材料振实密度较低、微米材料电化学性能不好的缺点,锂化后得到的 LiFePO_4 正极材料同时具有良好的高倍率充放电性能和较好的振实密度。然而该方法需在 100°C 水浴条件下反应 2 天(或 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ 油浴条件下反应 2 - 8 小时,油浴反应过快,得到的球形磷酸铁粒度均匀性稍差且平均粒径比水浴略大一些),并且上述专利中由纳米片形成的球形磷酸铁(磷酸铁水合物)平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$,反应时间偏长在一定程度上限制了该方法的工业应用。若能在保证同样振实密度的前提下,缩小球形磷酸铁(磷酸铁水合物)粒径并缩短反应时间,这对于该方法的实际工业应用将具有突破性意义。

[0004] 参考文献:

1. L. Wang, G.C. Liang, X.Q. Ou, X.K. Zhi, J.P. Zhang, J.Y.Cui. Effect of synthesis temperature on the properties of LiFePO_4/C composites prepared by carbothermal reduction. Journal of Power Sources. 2009,189,423-428.

[0005] 2. Bing Zhao, Yong Jiang, Haijiao Zhang, Haihua Tao, Mingyang Zhong, Zheng Jiao. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials. Journal of Power Sources. 2009,189,462-466.

[0006] 3. Yongmin Wu, Zhenhai Wen, Jinghong Li. Hierarchical Carbon-coated LiFePO_4 Nanoplate microspheres with high electrochemical performance for Li-ion batteries. Advanced Materials. 2011,23,1126-1129.

[0007] 4. Lung-Hao Hu, Feng-Yu Wu, Cheng-Te Lin, Andrei N. Khlobystov, Lain-Jong Li. Graphene-modified LiFePO_4 cathode for lithium ion batteries beyond

theoretical capacity. Nature Communications. DOI: 10.1038/ncomms2705。

[0008] 5. Fei Cheng, Shuai Wang, An-Hui Lu, Wen-Cui Li. Immobilization of nanosized LiFePO_4 spheres by 3D coralloid carbon structure with large pore volume and thin walls for high power lithium ion batteries. Journal of Power Sources. 2013,229,249-257。

[0009] 6. Jiangfeng Qian, Min Zhou, Yuliang Cao, Xinpeng Ai, Hanxi Yang. Template-free hydrothermal synthesis of Nanoembossed Mesoporous LiFePO_4 microspheres for high-performance lithium ion batteries. Journal of Physical Chemistry C. 2010,114,3477-3482。

[0010] 7. Chunwen Sun, Shreyas Rajasekhara, John B. Goodenough, Feng Zhou. Journal of the American Chemical Society. 2011,133,2132-2135。

发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题是提供一种反应时间短、产物粒径小且均匀的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的制备方法,通过该方法制备得到的磷酸铁水合物锂化后得到的磷酸铁锂振实密度较大,制备成电池产品具有良好的高倍率充放电性能。

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:一种无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的制备方法,包括以下步骤:

(1) 取缓释剂溶解于蒸馏水中,得溶液1;

所述缓释剂与蒸馏水的质量比为(1-6):50;

(2) 取表面活性剂溶解于蒸馏水中,得溶液2;

所述表面活性剂与蒸馏水的质量比为(1-3):100;

(3) 混合溶液1和溶液2,得溶液A;

(4) 称取分析纯的九水硝酸铁作为铁源,溶解于蒸馏水中,得九水硝酸铁溶液;

所述九水硝酸铁与蒸馏水的质量比为(0.2-4):90;

(5) 将步骤(4)所得九水硝酸铁溶液滴加到步骤(3)所得溶液A中,搅拌混合均匀后得溶液B;

所述九水硝酸铁溶液与溶液A的质量比为(0.84-0.93):1;

(6) 取磷酸溶液,所述磷酸溶液中的磷酸与步骤(4)称取的九水硝酸铁摩尔比为1:(0.8-1.2);将磷酸溶液加入步骤(5)所得溶液B中,搅拌混合均匀后得溶液C;

(7) 将步骤(6)所得溶液C转入水热反应釜中,在80-100℃水浴条件下反应2-8小时;

(8) 冷却后再固液分离,所得固体产物洗涤后分离得到白色沉淀;将所述白色沉淀烘干后得白色粉末,即为无定形纳米球形活性磷酸铁水合物。

[0013] 优选的,在上述实施方案中,步骤(1)中所述缓释剂为尿素。

[0014] 优选的,在上述实施方案中,步骤(2)中所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠或十六烷基三甲基溴化铵。

[0015] 优选的,在上述实施方案中,步骤(6)中的磷酸溶液质量浓度为85%。

[0016] 作为本发明的另一方面,一种无定形纳米球形活性磷酸铁水合物,采用上述方法制备得到。

[0017] 基于上述方法制备得到的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物,将其应用于制备磷酸铁锂,用上述无定形纳米球形活性磷酸铁水合物制备磷酸铁锂的方法,包括以下步骤:

- (1)称取前述方法制备得到的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物;
- (2)按照每30-100g的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物称取 50 克聚乙二醇,根据氢氧化锂和无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的摩尔比为 1: (0.9-1.1)称取氢氧化锂;
- (3)将无定形纳米球形活性磷酸铁水合物、聚乙二醇和氢氧化锂三种物质共同研磨混合均匀,得到糊状产物;
- (4)将糊状产物放入氩气气氛下,于450-850℃煅烧3-10小时;
- (5)自然冷却,得到黑色产物,即为球形结构的磷酸铁锂。

[0018] 作为本发明的另一方面,一种球形结构的磷酸铁锂,采用以上无定形纳米球形活性磷酸铁水合物为原料并经上述步骤制备得到。

[0019] 相比现有技术,本发明提供的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的制备方法具备以下优势:

(1)通过该方法制备得到的纳米球形磷酸铁水合物粒径更小且均匀一致性高(粒径在300-500nm之间,背景技术专利中微米球平均直径为 1.5 μ m左右,为本发明的3-5倍),可以缩短锂离子、电子在材料中传导的路径,提高电导率和最终产品电池的稳定性。

[0020] (2)材料的振实密度与背景技术专利基本一致,本发明所得无定形纳米球形结构的磷酸铁水合物锂化后得到的LiFePO₄的振实密度可达1.5g/cm³左右;(相比参考文献1-7所得材料振实密度1.2-1.3g/cm³有一定提高,与背景技术专利中材料振实密度1.53g/cm³基本一致);振实密度高保证了最终产品电池的能量密度。

[0021] (3)无定形结构的磷酸铁相比晶体结构的二水磷酸铁更有利于后期的锂化过程,能够得到化合更紧密、形态更完好的LiFePO₄材料,从而进一步促进锂离子、电子在材料中的传导,提高电导率、减少因快速充放电造成支晶等破坏结构的现象发生。

[0022] (4)本发明中作为缓释剂的尿素水解后促进磷酸的电离反应,使得PO₄³⁻离子缓慢释放,转入反应釜中进行水热反应后可在较短时间内(2-8小时,背景技术专利中需要2天)形成均匀的纳米磷酸铁颗粒,同时在表面活性剂的协同作用下促使颗粒形成球形并抑制颗粒不断生长,从而保证最终得到的磷酸铁前驱体粒径较小且分布均匀。

[0023] 本发明使用廉价的三价铁源,结合缓释剂和表面活性剂,在反应釜中通过水热法合成了具有特殊电化学活性的“无定形纳米球形结构”磷酸铁材料。该无定形结构的材料能极好地为后期锂化后得到的LiFePO₄电极材料提供结构基础,锂化后得到的球形LiFePO₄正极材料同时具有良好的高倍率充放电性能和较好的振实密度。本发明相比背景技术中的专利,大幅缩短了反应时间,其在保证锂化后得到的球形LiFePO₄材料振实密度的同时,缩小了纳米球形颗粒粒径,有利于提高高倍率充放电性能,并且由于其制备过程耗时更短、反应温度更低,故更加节能降耗,单位时间内产率更高,成本更低,更适合工业生产应用。

附图说明

[0024] 图1 为本发明实施例1所得磷酸铁水合物的扫描电镜图;

图2 为本发明实施例1所得磷酸铁水合物中多个无定形纳米球形结构的扫描电镜图;

图3为本发明实施例1所得磷酸铁水合物的X射线衍射结果图;

图4为本发明实施例1所得无定形纳米磷酸铁水合物样品在500℃煅烧8h得到的磷酸铁样品的X射线衍射结果图；

图5为本发明实施例1所得无定形纳米磷酸铁水合物样品锂化后得到的最终产品纳米球形结构 LiFePO_4 扫描电镜图；

图6为本发明实施例1所得无定形纳米磷酸铁水合物样品锂化后得到的最终产品 LiFePO_4 中多个纳米球形结构的扫描电镜图；

图7是本发明实施例1所得 LiFePO_4 正极材料组装成电池在不同倍率下的充放电比容量图；

图8是本发明实施例1所得 LiFePO_4 正极材料组装成电池在高倍率下循环100圈时的放电比容量图。

具体实施方式

[0025] 为了便于本领域技术人员更好地理解本发明相对于现有技术的改进之处，下面结合具体实施例和附图对本发明作更进一步的说明。

[0026] 实施例1

一、制备无定形纳米球形活性磷酸铁水合物，采用以下步骤：

- (1) 称取2克尿素，溶解于50ml 蒸馏水中，搅拌30分钟，得溶液1；
- (2) 称取1克十二烷基硫酸钠(SDS)，溶解于50ml 蒸馏水中，搅拌30分钟，得溶液2；
- (3) 将溶液1和溶液2混合，得溶液A；
- (4) 称取1.01克(2.5 mmol) 九水硝酸铁，作为铁源，溶解于90ml蒸馏水中，搅拌30分钟，得九水硝酸铁溶液；
- (5) 将步骤(4)所得九水硝酸铁溶液滴加到步骤(3)所得溶液A，搅拌30分钟，得溶液B；
- (6) 称取质量浓度为85%的磷酸溶液，所述磷酸溶液中磷酸与步骤(4)称取的九水硝酸铁摩尔比为1:1；将磷酸溶液加入步骤(3)所得溶液A中，搅拌混合1小时，得澄清透明溶液C；
- (7) 将步骤(6)所得澄清透明溶液C在80℃聚四氟乙烯内胆的水热反应釜中反应8h；
- (8) 室温自然冷却，用乙醇和蒸馏水交替洗涤，分别洗涤3次，离心分离，得白色沉淀；将白色沉淀于110℃烘干，得白色粉末，即为无定形纳米球形活性磷酸铁水合物。

[0027] 二、磷酸铁锂(LiFePO_4)的合成，采用以下步骤：

- (1) 称取第一步制备得到的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物；
- (2) 按照每30-100g的无定形纳米球形活性磷酸铁水合物称取50g聚乙二醇(PEG-10000)；根据氢氧化锂和无定形纳米球形活性磷酸铁水合物的摩尔比为 1: (0.9-1.1) 称取氢氧化锂；上述聚乙二醇也可用PEG-200至PEG-20000；
- (3) 将无定形纳米球形活性磷酸铁水合物、PEG 和 LiOH 三种物质共同在玛瑙研钵中研磨混合均匀，得到糊状产物；
- (4) 将糊状产物放入氩气气氛下，于450-850℃煅烧3-10小时；
- (5) 自然冷却，得到黑色产物，即为球形结构 LiFePO_4 。

[0028] 第一步制备得到的白色粉末为具有无定形纳米结构的磷酸铁水合物，其多个无定形纳米结构 FePO_4 扫描电镜图如图1和图2所示。从图1、图2中可以看出，该无定形纳米球形结构磷酸铁水合物平均粒径在300-500nm之间。

[0029] 图3为无定形纳米球形结构磷酸铁水合物样品的XRD图谱,可以看出该材料的结晶度很低,在 FePO_4 主要特征峰 $20-30^\circ$ 之间开始出现不明显的峰;图4为将无定形纳米球形结构磷酸铁水合物样品在 500°C 煅烧8h后得到的纳米球形结构磷酸铁样品的XRD图谱,可以看出此时样品的为晶体结构,并且和标准图谱吻合良好。

[0030] 图5和图6为无定形纳米球形结构磷酸铁水合物样品锂化后得到的球形 LiFePO_4 的扫描电镜图谱。可以看出,该纳米球形结构保持良好,并且粒径仍无变动,以 $300-500\text{nm}$ 为主;从图6中可以看出,该球形 LiFePO_4 的表面有非常多的小颗粒状突起,这是锂化过程中煅烧产生的碳层,它有利于材料的充放电。

[0031] 在对上述无定形纳米球形结构磷酸铁水合物锂化的过程中,由于混合的原料中含有有机物PEG,该物质经过煅烧,产生大量的C(碳)包覆在球形 LiFePO_4 的表面,提高了材料的导电率,无定形纳米结构的磷酸铁水合物有利于液态的PEG渗透到其内部,并且由于其为无定形结构,内部原子间作用力较小,这样更有利于锂原子及碳原子填入氧原子及氧原子与铁原子之间的间隙中,锂化及碳包覆效果理论上均可得以提高,而在煅烧过程中产生的C存在材料内部,将进一步提高导电率,再者其在内部产生的反应热使得材料反应更均匀、完全。图5和图6为本发明实施例1所得 FePO_4 锂化后得到的最终产品球形结构 LiFePO_4 扫描电镜图。

[0032] 该球形结构 LiFePO_4 电极材料,做成锂离子纽扣电池后,在 $0-4.5\text{V}$ 的电压范围内,以不同倍率充放电,得到图7。可以看出,在 0.1C 、 0.5C 、 1C 、 5C 、 10C 、 20C 、 30C 倍率情况下,其比容量分别为 158 、 146 、 132 、 122 、 107 、 90 、 82mAh/g ,在 30C 倍率情况下的比容量高于背景技术中专利(本申请为 82mAh/g ,原有专利为 75mAh/g),说明其在 30C 高倍率充电性能比原有专利要好,这对于动力电池快速充电更有利。图5是本实施例所得 LiFePO_4 正极材料组装成电池在高倍率下循环100圈时的放电比容量图。从图8可以看出,上述纽扣电池在进行大倍率充放电循环100圈的稳定性也很好。

[0033] 振实密度测试:

称取合成的 LiFePO_4 电极材料 3g ,倒入容量为 5ml 的量筒内,手工在桌面上振动,直到量筒内物面不再下降,测得其容积约为 2.0cm^3 ,故其振实密度为 1.5g/cm^3 。

[0034] 将本实施例所得正极材料的充放电性能与现有技术中所得正极材料的充放电性能进行比较,其结果如下表所示。

性能 (mA/h/g)	充放电倍率								振实 密度 g·cm ⁻³
	0.1C	0.5C	1C	2C	5C	10C	20C	30C	
实施例 1	168	146	132	-----	122	107	90	82	1.5
文献 1	-----	-----	144.1	-----	-----				-----
文献 2			135.8	127.7	114.6				-----
文献 3	168	134	117	109	88				-----
文献 4	160					100		68	-----
文献 5	156.8		146.6		129.6	115.7	85.3		-----
文献 6	160	140	138		128	116	90	70	1.4
文献 7	155	140	130	125	118	98	88	40	1.1-1.2
原有专利	162	158	152	-----	136	116	96	75	1.53

[0035] 综合图1-8及上表可知,本发明与背景技术专利(原有专利)相比,其采用更短的反应时间制备得到的纳米球形磷酸铁水合物粒径更小、均匀性更好,且为无定形结构,理论上可以给后续的锂化合成提供更好的原料基础。虽然本发明合成得到的磷酸铁锂在0.1C、0.5C、1C、5C、10C、20C倍率情况下的比容量比原有专利略低,但这并不能说明本发明制备的无定形纳米球形磷酸铁水合物不优于原有专利制备的3D微纳结构磷酸铁,因为最终磷酸铁锂的性能跟锂化合成工艺也存在极大的关系(有可能是本申请采用的锂化合成工艺非最优的方案),更何况本申请最后合成的磷酸铁锂在30C倍率情况下的比容量比原有专利高出不少,这显然跟其无定形结构以及粒径更小、均匀性更好是相关的。最后需要强调的是,即便本发明与原有专利的区别主要是增加了适量的尿素作为缓释剂并将混合溶液转入水热反应釜中进行反应,但其大幅缩短了反应时间且反应得到的无定形纳米球形磷酸铁水合物在保证同等振实密度的前提下无论在粒径大小或分布均匀性上均明显优于原有专利,合成得到的磷酸铁锂在30C高倍率充放电时比原有专利也具有更高的比容量,这对于满足当前动力电池快速充电的技术需求是极为有利的,而这种幅度的提升(反应时间缩短至原来的1/6,粒径缩小至原来的1/5且为无定形结构,同时保证了振实密度不变,锂化合成时纳米球形结构保持良好,并且粒径仍无变动)在事先是无法预料到的。

[0036] 上述实施例为本发明较佳的实现方案,除此之外,本发明还可以其它方式实现,在不脱离本技术方案构思的前提下任何显而易见的替换均在本发明的保护范围之内。

[0037] 为了让本领域普通技术人员更方便地理解本发明相对于现有技术的改进之处,本发明的一些附图和描述已经被简化,并且为了清楚起见,本申请文件还省略了一些其它元素,本领域普通技术人员应该意识到这些省略的元素也可构成本发明的内容。

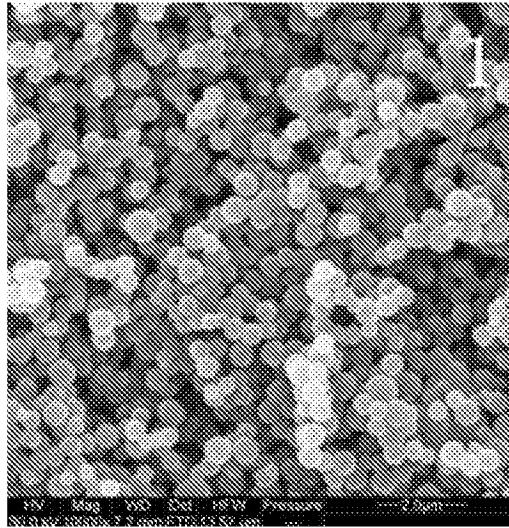


图1

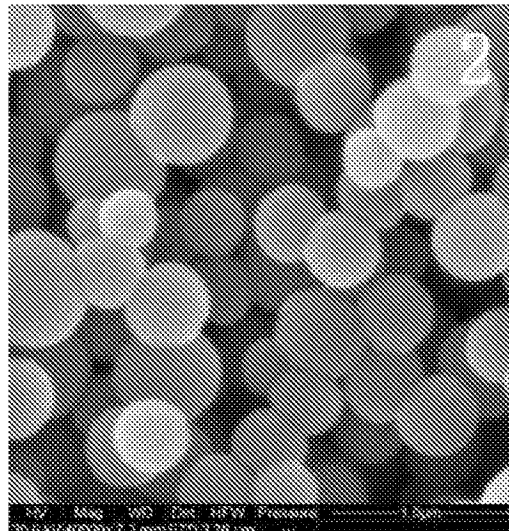


图2

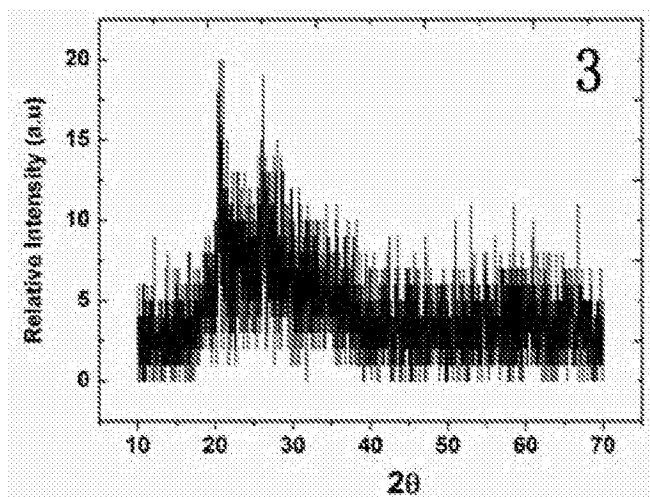


图3

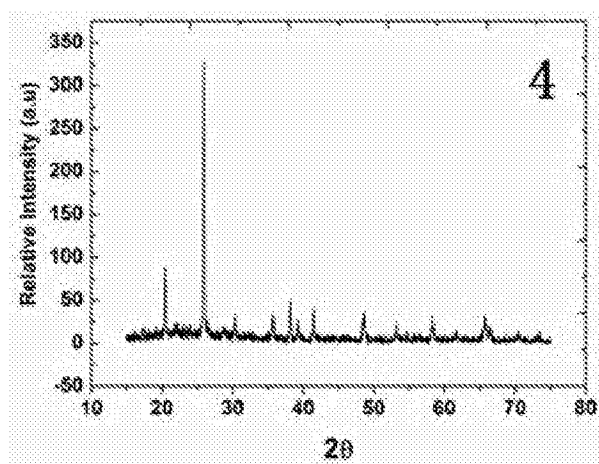


图4

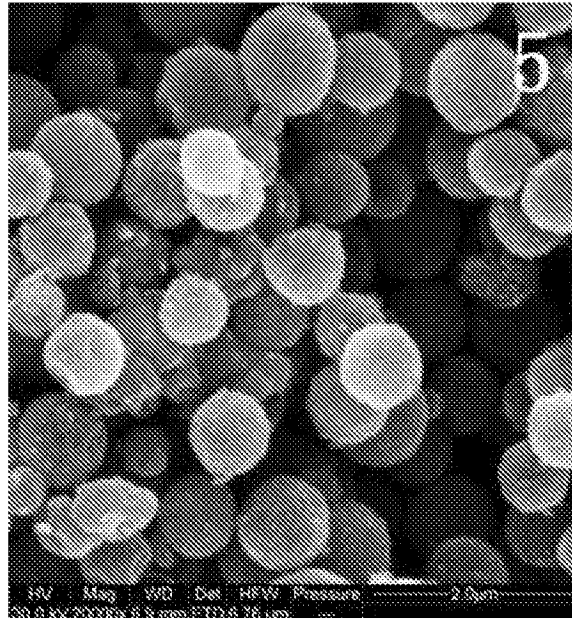


图5

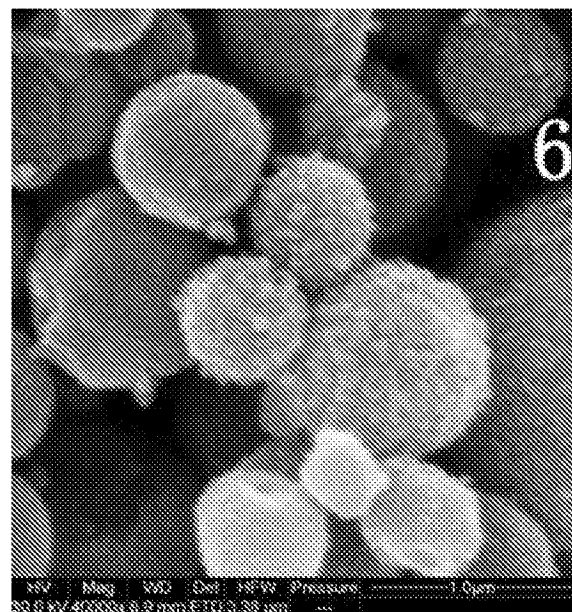


图6

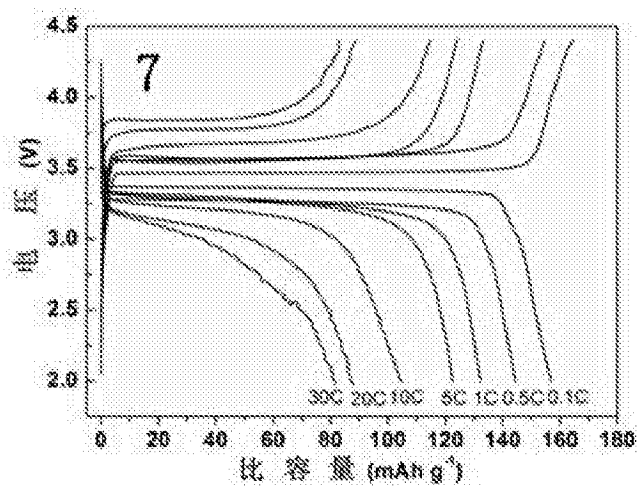


图7

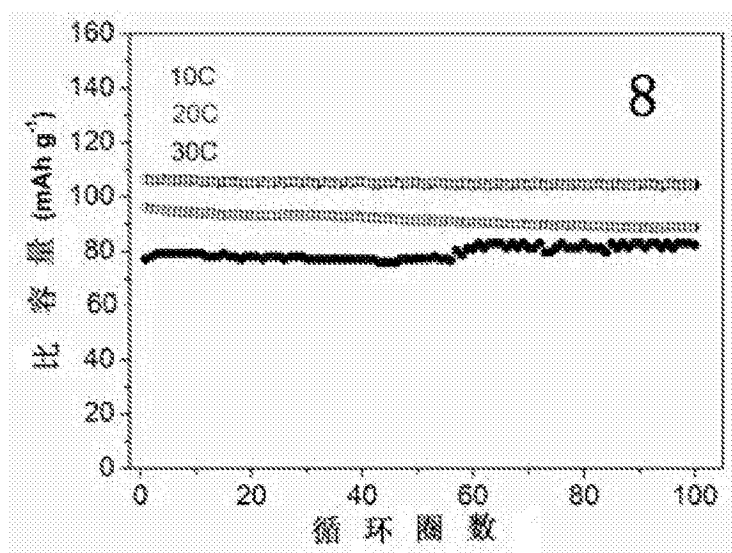


图8