



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117581396 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202380011170.7

(22) 申请日 2023.09.27

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.10.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2023/122036 2023.09.27

(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2座、7座、9座
申请人 湖南邦普循环科技有限公司

(72) 发明人 李爱霞 谢英豪 余海军 李长东

(74) 专利代理机构 北京远智汇知识产权代理有限公司 11659
专利代理师 林波

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

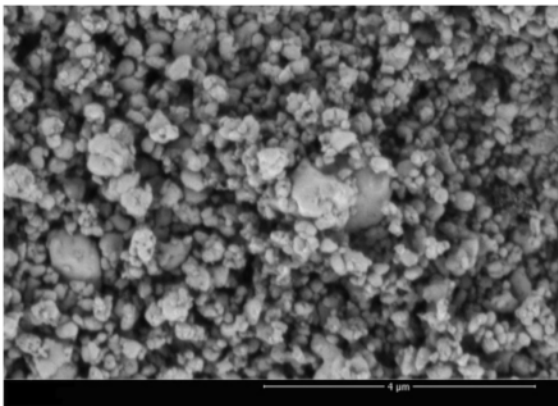
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种磷酸铁锂复合材料及其制备方法与用途

(57) 摘要

本公开提供了一种磷酸铁锂复合材料及其制备方法与用途,所述制备方法混合多孔无机纳米纤维气凝胶、锂源、铁源、磷源和碳源,得到分散液,进行喷雾干燥,得到前驱体,再进行烧结,得到磷酸铁锂复合材料。本公开使用多孔无机纳米纤维气凝胶在磷酸铁锂合成的同时原位对其形成复合,多孔纳米纤维的存在使得磷酸铁锂颗粒分布更加均匀不再团聚,多孔纳米纤维叠加气凝胶的双重作用可以有效缩短 Li^+ 的传输路径,有效提高所得材料的倍率性能;同时,又能起到支撑作用,避免压制等加工过程带来的破坏,且能缓解所得材料充放电时的体积变化,避免开裂等问题,提高材料稳定性。



1. 一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法包括:
混合多孔无机纳米纤维气凝胶、锂源、铁源、磷源及碳源,得到分散液,进行喷雾干燥,得到前驱体,再进行烧结,得到磷酸铁锂复合材料。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,制备所述多孔无机纳米纤维气凝胶的方法包括:
混合多孔无机纳米纤维与凝胶剂,干燥后得多孔无机纳米纤维气凝胶。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其中,所述凝胶剂包括二氧化硅溶胶。
4. 根据权利要求2或3所述的制备方法,其中,所述凝胶剂还包括促凝物质。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其中,所述促凝物质包括酯类物质和/或醇类物质。
6. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其中,所述多孔无机纳米纤维气凝胶中还含有碳材料。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,所述碳材料包括石墨烯。
8. 根据权利要求6或7所述的制备方法,其中,所述碳材料占所述多孔无机纳米纤维气凝胶的总质量的0.01%~5%。
9. 根据权利要求1-8任意一项所述的制备方法,其中,所述多孔无机纳米纤维包括多孔二氧化钛纳米纤维。
10. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,制备所述多孔二氧化钛纳米纤维的方法包括:
混合钛源、造孔剂及溶剂,得到前驱液,进行静电纺丝,得到纺丝物,再进行煅烧,得到多孔二氧化钛纳米纤维。
11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述造孔剂包括苈烯。
12. 根据权利要求10或11所述的制备方法,其中,所述造孔剂的用量占所述钛源的质量的0.1%~20%。
13. 根据权利要求11或12所述的制备方法,其中,先对所得纺丝物在160~180℃下烘干10~24h,再进行煅烧。
14. 根据权利要求13所述的制备方法,其中,所述煅烧在含氧气氛下进行,且所述煅烧的温度为300~650℃。
15. 根据权利要求1-14任意一项所述的制备方法,其中,所述制备方法包括:
混合钛源、造孔剂及溶剂;控制所述钛源与所述溶剂的固液比为1g:(2~5)mL;所述造孔剂包括苈烯,所述造孔剂的用量占所述钛源的质量的0.1%~20%;所述溶剂为体积比为(2~5):1的乙醇和乙酸,得到前驱液;设置施加电压为6~10kV,旋转速度为30~80rpm,收集板与针头之间的距离为8~25cm,对所得前驱液进行静电纺丝,得到纺丝物;所得纺丝物先于160~180℃下烘干10~24h,再在含氧气氛下,于300~650℃对所得纺丝物进行煅烧2~5h,得到多孔二氧化钛纳米纤维;
在水中混合多孔二氧化钛纳米纤维、碳材料与凝胶剂;所述多孔无机纳米纤维与凝胶剂的质量比为1:(3~7);所述碳材料包括石墨烯,所述碳材料的用量占所述多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶的质量的0.01%~5%;所述凝胶剂包括二氧化硅溶胶和/或促凝物质,水的用量为其他原料的总质量的6~12倍,干燥后得碳材料掺杂的多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶;

按照碳掺杂的多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶中Ti元素的摩尔量、锂源中Li元素的摩尔量、铁源中Fe元素的摩尔量、磷源中磷酸根的摩尔量及所有原料中碳原子的总摩尔量的比例为 $(0.03 \sim 0.08) : (1 \sim 1.03) : 1 : 1 : (0.05 \sim 0.12)$,混合所有原料;所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂或醋酸锂中的任意一种或至少两种的组合;所述磷源包括磷酸二氢铵;所述铁源包括四水合磷酸铁、氧化铁、硫酸铁或四氧化三铁中的任意一种或至少两种的组合;所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、淀粉、酚醛树脂、糊精、柠檬酸、草酸、纤维素或维生素中的任意一种或至少两种的组合,将以上物质分散到溶剂得到分散液,进行喷雾干燥,所述喷雾干燥使用 $160 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的热空气,得到前驱体,再于 $400 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 下进行烧结 $6 \sim 18\text{h}$,得到磷酸铁锂复合材料。

16. 一种磷酸铁锂复合材料,根据权利要求1-15任意一项所述的制备方法得到。

17. 一种电池,含有权利要求16所述的磷酸铁锂复合材料。

一种磷酸铁锂复合材料及其制备方法与用途

技术领域

[0001] 本公开属于电池领域,涉及一种正极材料,尤其涉及一种磷酸铁锂复合材料及其制备方法与用途。

背景技术

[0002] 二次锂离子电池 (LIBs) 由于具备工作电压和能量密度高,尤其是电极材料的低毒性和环境友好性等优势,已备受关注并在多个领域内实现商业化应用,是当前电化学储能领域的主流技术。

[0003] 其中,磷酸铁锂电池 (LiFePO_4 , LFP) 相较于其他正极材料电池,具有安全性高、稳定性强、成本低、资源丰富和循环寿命长等优点。但受其自身晶体结构限制,导电性差和离子迁移速率缓慢等缺点,也大大限制了其电化学性能的提升,尤其是容易引起倍率性能低下的问题,从而影响其在未来商业化的进一步发展。

[0004] 通常倍率性能低下代表着锂离子迁移缓慢,为了解决该问题,研究人员通过控制 LFP 的微观形貌和尺寸来缩短 Li^+ 的扩散路径,但 LFP 微晶尺寸太小会增加结构的极化子现象引起导电性降低,从而对 LFP 的倍率性能不利。对此,另一种有效的方式是开发多孔磷酸铁锂材料,利用多孔通道为电子和离子提供快速传输的通道,且增大的比表面积以及纳米级的孔壁厚度都能促进电荷的转移和提高锂离子的扩散速率。例如 CN115986065A 公开了一种微波辅助水热法制备磷酸铁锂正极材料的方法,采用微波辅助水热法制得多孔磷酸铁锂前驱体,再将其烧结成碳包覆多孔磷酸铁锂。

[0005] 但将磷酸铁锂制造为多孔磷酸铁锂时,容易导致其在辊压极片的过程中,可能会开裂破碎导致包覆层掉落,直接与电解液接触加快正极活性材料的流失,电池稳定性下降,容量减少,加快循环性能衰减。

[0006] 因此,需要采取新的策略在维持多孔结构的前提下,提升正极材料的整体结构稳定性,不仅能加快锂离子迁移速率,提高倍率性能,还能避免压制极片过程中出现开裂问题。

发明内容

[0007] 以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

[0008] 鉴于现有技术中存在的问题,本公开的目的在于提供一种磷酸铁锂复合材料及其制备方法与用途,所述制备方法混合多孔无机纳米纤维气凝胶、锂源、铁源及磷源,得到分散液,进行喷雾干燥,得到前驱体,再进行烧结,得到磷酸铁锂复合材料。本公开使用多孔无机纳米纤维气凝胶在磷酸铁锂合成的同时原位对其形成包覆,多孔纳米纤维的存在使得磷酸铁锂颗粒分布更加均匀不再团聚,多孔纳米纤维叠加气凝胶的双重作用可以有效缩短 Li^+ 的传输路径,有效提高所得材料的倍率性能;同时,又能起到支撑作用,避免压制等加工过程带来的破坏,且能缓解所得材料充放电时的体积变化,避免开裂等问题,提高材料稳定

性。

[0009] 为达此目的,本公开采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本公开提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法包括:

[0011] 混合多孔无机纳米纤维气凝胶、锂源、铁源、磷源及碳源,得到分散液,进行喷雾干燥,得到前驱体,再进行烧结,得到磷酸铁锂复合材料。

[0012] 本公开在合成磷酸铁锂正极材料的原料中混合无机纳米纤维气凝胶,进而得到均匀混合的前驱体,进而可以在磷酸铁锂复合材料形成的过程中,使多孔无机纳米纤维处于磷酸铁锂颗粒之间及表面上并形成一定的包覆层,且从整体上看,磷酸铁锂颗粒依附在多孔无机纳米纤维搭建成的具有孔隙的骨架上,通过这些具有一定长径比的纳米纤维做支撑,从而使得磷酸铁锂复合材料在压制过程中导致磷酸铁锂受力后仍有支撑和缓冲,进而避免压制过程中的开裂问题。而且,所述制备方法在不影响正极材料结构的前提下,有效增大正极材料的比表面积,有利于增强与电解液的接触,提供更多的电化学反应活性位点。多孔纳米纤维的存在使正极材料颗粒分布更为均匀不再团聚,多孔纳米纤维叠加气凝胶双重作用可以有效的缩短 Li^+ 的传输路径。

[0013] 气凝胶超轻高弹的特质可以缓冲锂电池充放电时带来的体积变化,且纳米纤维在磷酸铁锂内部起到支撑作用,可避免极片压制的时候出现开裂情况。结合不同百分质量数的造孔剂和静电纺丝参数可调控多孔二氧化钛纳米纤维的结构,为后续复合正极材料提供更多选择性。

[0014] 以下作为本公开可选的技术方案,但不作为本公开提供的技术方案的限制,通过以下技术方案,可以更好地达到和实现本公开的技术目的和有益效果。

[0015] 作为本公开可选的技术方案,制备所述多孔无机纳米纤维气凝胶的方法包括:

[0016] 混合多孔无机纤维与凝胶剂,干燥后得多孔无机纳米纤维气凝胶。

[0017] 本公开所述混合多孔无机纤维与凝胶剂可选在水和/或乙醇等溶剂中进行,以实现多孔无机纤维的充分而稳定的分散后,再进行干燥。

[0018] 在一个实施方式中,所述多孔无机纳米纤维与凝胶剂的质量比为1:(3~7),例如1:3、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5、1:5.5、1:6、1:6.5或1:7等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0019] 在一个实施方式中,所述多孔无机纳米纤维与凝胶剂在水中混合,水的用量为其他原料的总质量的6~12倍,例如6倍、7倍、8倍、9倍、10倍、11倍或12倍等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0020] 在一个实施方式中,所述多孔无机纳米纤维包括二氧化钛、二氧化硅或氮化硼中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括二氧化钛与二氧化硅的组合、二氧化钛与氮化硼的组合或二氧化硅与氮化硼的组合,进一步可选为多孔二氧化硅纳米纤维。

[0021] 在一个实施方式中,所述凝胶剂包括二氧化硅溶胶。

[0022] 本公开可选用二氧化对溶胶作为凝胶剂,该溶胶有比较好的亲水性,可稀释至任意浓度且稳定性不会降低。

[0023] 在一个实施方式中,所述凝胶剂中还包括促凝物质。

[0024] 在一个实施方式中,所述促凝物质包括酯类物质和/或醇类物质;所述酯类物质包

括碳酸二丁酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、磷酸三乙酯或正硅酸四乙酯中的至少一种,进一步可选正硅酸乙酯;所述醇类物质包括甲醇,乙醇或聚乙二醇中的至少一种。

[0025] 在一个实施方式中,所述多孔无机纳米纤维气凝胶中还含有碳材料。

[0026] 本公开进一步在多孔无机纳米纤维气凝胶中掺杂碳材料,可提高正极材料的导电性。

[0027] 示例性地,制备碳材料掺杂的多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶的方法包括:混合多孔二氧化钛纳米纤维、碳材料与凝胶剂,干燥后得碳材料掺杂的多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶。

[0028] 在一个实施方式中,所述碳材料包括石墨烯。

[0029] 本公开在气凝胶中引入碳材料,尤其是石墨烯进行掺杂,利用碳材料和无机纳米纤维对磷酸铁锂形成复合材料;碳材料在制备磷酸铁锂正极材料中不仅可以提升其导电率,还可以替代一部分合成磷酸铁锂用的碳源,从而降低制造成本;在所形成的气凝胶中,碳材料和二氧化钛纳米纤维是一种均匀分散混合的状态。除石墨烯外,其余的碳材料也可适用,如碳纳米管。进一步可选为石墨烯的原因在于所有碳材料中,它的导电性更好,且二维平面结构和二氧化钛混合接触的面积更大,优化效果最好。

[0030] 在一个实施方式中,所述碳材料占所述多孔无机纳米纤维气凝胶的总质量的0.01%~5%,例如0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、0.8%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.3%、2.5%、2.8%、3%、3.3%、3.5%、3.8%、4%、4.3%、4.5%、4.8%或5%等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0031] 在一个实施方式中,所述干燥的方法包括冷冻干燥、超临界干燥、真空干燥或微波干燥中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括冷冻干燥与超临界干燥的组合、冷冻干燥与真空干燥的组合、冷冻干燥与微波干燥的组合、超临界干燥与真空干燥的组合或微波干燥与真空干燥的组合。

[0032] 作为本公开可选的技术方案,制备所述多孔二氧化钛纳米纤维的方法包括:

[0033] 混合钛源、造孔剂及溶剂,得到前驱液,进行静电纺丝,得到纺丝物,再进行煅烧,得到多孔二氧化钛纳米纤维。

[0034] 在一个实施方式中,所述造孔剂包括苧烯。

[0035] 本公开进一步可选苧烯作为造孔剂,其与钛源能够同时稳定存在不互相反应,苧烯在160℃以上就能热解挥发,挥发温度较低,能直接从固相中升华,因此在较低温度下即可实现造孔功能。

[0036] 在一个实施方式中,所述造孔剂的用量占所述钛源的质量的0.1%~20%,例如0.1%、0.5%、0.8%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或20%等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0037] 在一个实施方式中,所述钛源与所述溶剂的固液比为1g:(2~5)mL,例如1g:2mL、1g:2.3mL、1g:2.6mL、1g:2.9mL、1g:3.2mL、1g:3.5mL、1g:3.8mL、1g:4.1mL、1g:4.4mL、1g:4.7mL或1g:5mL等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0038] 在一个实施方式中,所述溶剂包括乙醇和/或乙酸。

[0039] 在一个实施方式中,所述溶剂为体积比为(2~5):1的乙醇和乙酸,例如2:1、2.3:1、2.5:1、2.8:1、3:1、3.2:1、3.5:1、3.7:1、4:1、4.2:1、4.5:1、4.8:1或5:1等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0040] 在一个实施方式中,先对所得纺丝物在160~180℃下进行烘干,例如160℃、162℃、164℃、166℃、168℃、170℃、172℃、174℃、176℃、178℃或180℃等,所述烘干的时间为10~24h,例如10h、12h、14h、16h、18h、20h、22h或24h等,再进行煅烧,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0041] 本公开对所得纺丝物先在160~180℃下进行烘干,可以使造孔剂苕烯充分发挥造孔作用,并尽可能地将所有造孔剂进行挥发去除。

[0042] 作为本公开可选的技术方案,所述静电纺丝的施加电压为6~10kV,例如6kV、6.5V、7kV、7.5kV、8kV、8.5kV、9kV、9.5kV或10kV等,旋转速度为30~80rpm,例如30rpm、40rpm、50rpm、60rpm、70rpm或80rpm等,收集板与针头之间的距离为8~25cm,例如8cm、10cm、12cm、14cm、16cm、18cm、20cm、23cm或25cm等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0043] 作为本公开可选的技术方案,所述煅烧在含氧气氛下进行,且所述煅烧的温度为300~650℃,例如300℃、330℃、360℃、390℃、420℃、450℃、480℃、510℃、540℃、570℃、600℃、630℃或650℃等,时间为2~5h,例如2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h或5h等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0044] 在一个实施方式中,制备所述多孔二氧化钛纳米纤维的过程在湿度20%~80%的环境下进行。

[0045] 作为本公开可选的技术方案,所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂或醋酸锂中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括碳酸锂与氢氧化锂的组合、碳酸锂与醋酸锂的组合或氢氧化锂与醋酸锂的组合。

[0046] 在一个实施方式中,所述磷源包括磷酸二氢铵。

[0047] 在一个实施方式中,所述铁源包括四水合磷酸铁、氧化铁、硫酸铁或四氧化三铁中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括四水合磷酸铁与氧化铁的组合、四氧化三铁与硫酸铁的组合、四氧化三铁与四水合磷酸铁的组合、四氧化三铁与氧化铁的组合、四水合磷酸铁与硫酸铁的组合或氧化铁与硫酸铁的组合。

[0048] 在一个实施方式中,所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、淀粉、酚醛树脂、糊精、柠檬酸、草酸、纤维素或维生素中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性的实例包括葡萄糖与蔗糖的组合、葡萄糖与淀粉的组合、葡萄糖与酚醛树脂的组合、葡萄糖与糊精的组合、葡萄糖与柠檬酸的组合、葡萄糖与草酸的组合、葡萄糖与纤维素的组合、葡萄糖与维生素的组合、蔗糖与淀粉的组合、酚醛树脂与糊精的组合、柠檬酸与草酸的组合或纤维素与维生素的组合。

[0049] 在一个实施方式中,所述喷雾干燥的气体温度为160~300℃之间,例如160℃、180℃、200℃、220℃、240℃、260℃、280℃或300℃等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0050] 在一个实施方式中,所述气体包括空气和/或惰性气体,如氮气,进一步可选为热

空气。

[0051] 本公开采用喷雾干燥的优势在于可在干燥的同时实现造粒功能,保证瞬时干燥的效果,还能调控参数来控制颗粒的尺寸。

[0052] 在一个实施方式中,所述烧结的温度为400~700℃,例如400℃、430℃、450℃、480℃、500℃、520℃、550℃、570℃、600℃、620℃、660℃、680℃或700℃等,时间为6~18h,例如6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h、15h、16h、17h或18h等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0053] 在一个实施方式中,按照铁元素与磷酸根的摩尔比为1:1,控制铁源与磷源的用量。

[0054] 在一个实施方式中,按照多孔无机纳米纤维与铁元素的摩尔比为(0.03~0.08):1,控制多孔无机纳米纤维气凝胶的用量,例如0.03:1、0.04:1、0.05:1、0.06:1、0.07:1或0.08:1等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0055] 在一个实施方式中,按照锂元素与铁元素的摩尔比为(1~1.03):1,控制锂源的用量,例如1:1、1.01:1、1.015:1、1.02:1、1.025:1或1.03:1等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0056] 在一个实施方式中,按照碳元素与铁元素的摩尔比为(0.05~0.12):1,控制碳源的用量,例如0.05:1、0.06:1、0.07:1、0.08:1、0.09:1、0.10:1、0.11:1或0.12:1等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0057] 作为本公开可选的技术方案,所述制备方法包括:

[0058] 混合钛源、造孔剂及溶剂;控制所述钛源与所述溶剂的固液比为1g:(2~5)mL;所述造孔剂包括苕烯,所述造孔剂的用量占所述钛源的质量的0.1%~20%,所述溶剂为体积比为(2~5):1的乙醇和乙酸,得到前驱液;设置施加电压为6~10kV,旋转速度为30~80rpm,收集板与针头之间的距离为8~25cm,对所得前驱液进行静电纺丝,得到纺丝物;所得纺丝物先于160~180℃下烘干10~24h,再在含氧气氛下,于300~650℃对所得纺丝物进行煅烧2~5h,得到多孔二氧化钛纳米纤维;

[0059] 在水中混合多孔二氧化钛纳米纤维、碳材料与凝胶剂;所述多孔无机纳米纤维与凝胶剂的质量比为1:(3~7);所述碳材料包括石墨烯,所述碳材料的用量占所述多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶的质量的0.01%~5%,所述凝胶剂包括二氧化硅溶胶和/或促凝物质,水的用量为其他原料的总质量的6~12倍,干燥后得碳材料掺杂的多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶;

[0060] 按照碳掺杂的多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶中Ti元素的摩尔量、锂源中Li元素的摩尔量、铁源中Fe元素的摩尔量、磷源中磷酸根的摩尔量及所有原料中碳原子的总摩尔量的比例为(0.03~0.08):(1~1.03):1:1:(0.05~0.12),混合所有原料;所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂或醋酸锂中的任意一种或至少两种的组合;所述磷源包括磷酸二氢铵;所述铁源包括四水合磷酸铁、氧化铁、硫酸铁或四氧化三铁中的任意一种或至少两种的组合;所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、淀粉、酚醛树脂、糊精、柠檬酸、草酸、纤维素或维生素中的任意一种或至少两种的组合,得到分散液,进行喷雾干燥,所述喷雾干燥使用160~300℃的热空气,得到前驱体,再于400~700℃下进行烧结6~18h,得到磷酸铁锂复合材料。

[0061] 第二方面,本公开提供了一种磷酸铁锂复合材料,根据第一方面所述的制备方法

得到。

[0062] 第三方面,本公开提供了一种电池,含有第二方面所述的磷酸铁锂复合材料。

[0063] 与现有技术方案相比,本公开至少具有以下有益效果:

[0064] 本公开采用多孔无机纳米纤维气凝胶对磷酸铁锂正极材料前驱体进行复合,进而得到磷酸铁锂复合材料。所述制备方法在不影响正极材料结构的前提下,有效增大正极材料的比表面积,有利于增强与电解液的接触,提供更多的电化学反应活性位点。纳米纤维的存在使正极材料颗粒分布更为均匀不再团聚,多孔纤维叠加气凝胶双重作用可以有效的缩短 Li^+ 的传输路径;

[0065] 气凝胶超轻高弹的特质可以缓冲锂电池充放电时带来的体积变化,且纳米纤维在磷酸铁锂内部起到支撑作用,可避免极片压制的时候出现开裂情况。结合不同百分质量数的造孔剂和静电纺丝参数可调控多孔无机纳米纤维的结构,为后续复合正极材料提供更多选择性。

[0066] 本公开在气凝胶中引入碳材料,尤其是石墨烯进行掺杂,利用碳材料和无机纳米纤维对磷酸铁锂形成复合包覆,碳材料在制备磷酸铁锂正极材料中不仅可以提升其导电率,还可以替代一部分合成磷酸铁锂用的碳源,从而降低制造成本。

[0067] 在阅读并理解了附图和详细描述后,可以明白其他方面。

附图说明

[0068] 附图用来提供对本文技术方案的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本文的技术方案,并不构成对本文技术方案的限制。

[0069] 图1是实施例4所得磷酸铁锂复合材料的SEM图。

具体实施方式

[0070] 下面通过具体实施方式来进一步说明本公开的技术方案。

[0071] 本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本公开,不应视为对本公开的具体限制。

[0072] 实施例1

[0073] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法包括:

[0074] (1) 将钛酸四丁酯,冰乙酸和无水乙醇以1:1:3的比例混合均匀,以钛酸四丁酯含量为100%,加入百分质量数比为9%的苡烯,一起混合均匀形成透明的淡黄色液体,搅拌过夜;

[0075] (2) 采用静电纺丝的方法,将前述(1)的溶液以施加电压8kV,旋转速度保持在40rpm,制备二氧化钛纳米纤维纺丝物,先160℃烘干15h去除聚合物,随后400℃煅烧退火3h形成多孔二氧化钛纳米纤维;

[0076] (3) 将已制备好的多孔二氧化钛纳米纤维和质量分数比为1%的石墨烯一起加入到去离子水中超声分散,随后加入凝胶剂混合,所述凝胶剂包括二氧化硅溶胶和碳酸二丁酯,控制多孔二氧化钛纳米纤维:去离子水:凝胶剂的质量比为1:90:5,冷冻干燥得到石墨烯掺杂多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶;

[0077] (4) 将上述石墨烯掺杂多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶和正极材料的原料碳酸锂、

磷酸铁以及碳源葡萄糖制成分散液,按照钛、锂、铁和碳元素摩尔比为0.05:1.01:1:0.08,在水中均匀分散混料,设置喷雾干燥的温度为210℃,进行喷雾干燥得到前驱体;

[0078] (5) 将步骤(4)的混合物质高温烧结650℃,烧结8h,得到石墨烯掺杂多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶复合包覆的磷酸铁锂材料。

[0079] 实施例2

[0080] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中将苈烯的用量由6%调整为9%,除以上外,其他条件与实施例1完全相同。

[0081] 实施例3

[0082] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中将苈烯的用量由6%调整为9%,在步骤(3)中将石墨烯的用量由1%调整为3%,在步骤(5)中将烧结的时间由8h调整为10h,除以上外,其他条件与实施例1完全相同。

[0083] 实施例4

[0084] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中将苈烯的用量由6%调整为12%,在步骤(3)中将石墨烯的用量由1%调整为3%,在步骤(5)中将烧结的时间由8h调整为10h,除以上外,其他条件与实施例1完全相同。

[0085] 实施例5

[0086] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中将苈烯的用量由6%调整为12%,在步骤(2)中将煅烧的温度有400℃调整为500℃,在步骤(3)中将石墨烯的用量由1%调整为3%,在步骤(5)中将烧结的时间由8h调整为10h,除以上外,其他条件与实施例1完全相同。

[0087] 实施例6

[0088] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(3)中不使用石墨烯,除以上外,其他条件与实施例4完全相同。

[0089] 实施例7

[0090] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(3)中使用碳纳米管替代石墨烯,除以上外,其他条件与实施例4完全相同。

[0091] 实施例8

[0092] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中将苈烯的用量由12%调整为1%,除以上外,其他条件与实施例4完全相同。

[0093] 实施例9

[0094] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中将苈烯的用量由12%调整为3%,除以上外,其他条件与实施例4完全相同。

[0095] 实施例10

[0096] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中将苈烯的用量由12%调整为20%,除以上外,其他条件与实施例4完全相同。

[0097] 实施例11

[0098] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中将苈烯的用量由12%调整为23%,除以上外,其他条件与实施例4完全相同。

[0099] 实施例12

[0100] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(3)中将石墨烯的用量由3%调整为0.5%,在步骤(5)中将烧结的时间由8h调整为10h,除以上外,其他条件与实施例1完全相同。

[0101] 实施例13

[0102] 本实施例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(3)中将石墨烯的用量由3%调整为5.5%,在步骤(5)中将烧结的时间由8h调整为10h,除以上外,其他条件与实施例1完全相同。

[0103] 对比例1

[0104] 本对比例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法不使用多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶,所述制备方法为:

[0105] 将实施例4步骤(4)中的锂源,磷源,铁源和碳源制成分散液,喷雾干燥,以650℃烧结时间10h,得到磷酸铁锂复合材料。

[0106] 对比例2

[0107] 本对比例提供了一种磷酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(1)中不使用苕烯,除以上外其他条件与实施例4完全相同。

[0108] 对比例3

[0109] 本对比例提供了一种酸铁锂复合材料的制备方法,所述制备方法在步骤(3)中不使用凝胶剂,仅将多孔二氧化钛纳米纤维和石墨烯混合并冷冻干燥,将所得样品应用于步骤(4)中,除以上外,其他条件与实施例4完全相同。

[0110] 对照组1

[0111] 采用CN115986065A公开的一种制备磷酸铁锂正极材料的方法,包括:

[0112] (1) 将醋酸锂二水、七水硫酸亚铁、磷酸按摩尔比1:1:1混合并置于醋酸锂二水和纯水(1:25)中混合均匀;

[0113] (2) 将前驱液质量0.004倍的聚乙二醇和前驱液质量0.02倍的葡萄糖加入至前驱液中,置于微波反应釜中,微波功率60W,微波频率1000MHz,温度控制在180℃反应40min;

[0114] (3) 冷却至室温后离心分离取固体,并用纯水洗涤3~5次,在90℃干燥6h,制得多孔磷酸铁锂前驱体;

[0115] (4) 将多孔磷酸铁锂前驱体在氮气氛围下,以600℃烧结7h,制成碳包覆多孔磷酸铁锂。

[0116] 将以上实施例、对比例及对照组得到的材料或复合材料作为正极材料制备成扣式电池进行锂离子电池电化学性能测试,其具体步骤为:

[0117] 将正极材料,导电剂乙炔黑和胶黏剂聚偏氟乙烯按照比例(8:1:1)均匀混合于N-甲基吡咯烷酮中,再涂覆于铝箔上置于120℃的真空干燥箱中干燥12h,干燥后在氩气手套箱中装配电池,以30MPa下压片冲制成直径为1cm的圆片正极极片,负极为金属锂片,电解液为1M的 LiPF_6 -EC:DMC(体积比1:1),聚丙烯多孔膜作隔膜。

[0118] 表1为电池样品倍率性能测试,充放电截止电压为2.7~4.3V,在电流密度分别为0.2C,1C,3C,5C,8C,进行5周的充放电循环。表2为样品电池循环性能测试,充放电截止电压为2.7~4.3V,电流密度为1C=160mA/g。

[0119] 表1

[0120]

实验编号	克容量(mAh/g)				
	0.2C	1C	3C	5C	8C
实施例 1	152.3	144.4	135.1	124.5	110.3
实施例 2	152.8	145.1	136.9	126.4	112.6
实施例 3	153.4	145.7	135.6	125.7	113.3
实施例 4	154.2	146.5	136.8	126.1	114.9
实施例 5	152.7	145.1	133.5	120.9	107.8
实施例 6	149.6	140.4	131.0	121.6	109.5

[0121]

实施例 7	150.9	141.5	130.3	118.8	107.8
实施例 8	147.6	138.4	127.7	117.3	104.2
实施例 9	149.1	138.3	126.3	116.7	103.8
实施例 10	146.5	136.6	125.4	112.9	102.2
实施例 11	145.3	135.2	123.6	113.2	101.3
实施例 12	147.6	139.5	124.8	113.1	102.1
实施例 13	150.5	139.1	127.4	111.4	99.3
对比例 1	142.3	132.7	121.3	107.8	92.5
对比例 2	147.5	134.3	122.0	109.5	97.1
对比例 3	146.4	135.4	122.1	108.2	96.5
对照组 1	147.9	136.5	124.3	113.8	99.2

[0122] 表2

[0123]	实验编号	1C 放电容量(mAh/g)	100 次循环后放电比容量(mAh/g)	循环保持率(%)
	实施例 1	145.8	138.3	94.8
	实施例 2	146.1	139.7	95.6
	实施例 3	146.3	140.9	96.3
	实施例 4	147.2	141.4	96.1
	实施例 5	146.8	140.6	95.8
	实施例 6	143.4	135.2	94.3
	实施例 7	142.3	134.4	94.5
	实施例 8	139.5	131.1	93.9
	实施例 9	138.2	130.5	94.4
	实施例 10	136.0	128.6	93.8
	实施例 11	135.5	127.7	93.4
	实施例 12	139.3	130.6	93.7
	实施例 13	138.8	131.2	94.5
	对比例 1	133.2	123.4	90.6
	对比例 2	134.6	124.9	92.8
[0124]	对比例 3	135.3	126.3	93.3
	对照组 1	136.2	125.8	92.4

[0125] 由表1及表2可以看出:

[0126] 表1为不同实施例在不同倍率下(0.2C,1C,3C,5C,8C)的放电容量,从表中可以看出实施例4在不同倍率下的放电容量分别为154.2mAh/g、146.5mAh/g、139.8mAh/g、130.2mAh/g和119.9mAh/g,是所有实施例中放电容量性能最好的一个,得益于在正极材料制备中引入多孔二氧化钛纳米纤维气凝胶进行复合,形成纳米多孔结构的磷酸铁锂,缩短锂离子传输路径,使得材料在充放电过程中对于锂离子脱出和嵌入有着优越的可逆性,即使在高倍率下也能实现锂离子的嵌入。同时循环性能对比其他实施例和对比例也表现优异,在1C放电循环100圈以后循环保持率为96.1%。图1为实施例4所制备的锂离子电池复合正极材料的SEM图,放大5000倍后,可以看到大小尺度均一的磷酸铁锂一次颗粒和团聚成的二次颗粒,结构形貌良好分散均匀,只有少量的团聚效果。

[0127] 由实施例1-4和实施例8-11对比调节了苈烯的用量,发现当苈烯用量减少时在0.2C和其他倍率下时电池放电容量也呈现减少的现象,这可能是由于过少的苈烯并没有办法制造足够的多孔,没有缩短锂离子扩散通道实现高效的锂离子传输。当苈烯用量过高或者超出限定值,实施例10和实施例11循环100次后循环保持率为93.8%和93.4%,偏低一些,这可能是由于过多造孔剂的存在使纳米纤维的结构遭到破坏,不再具有支撑作用,在极片压制时容易出现开裂情况,当反复充放电过程中正极锂离子不断脱出嵌入,材料体积膨

胀收缩,材料开裂可能性增加,导致循环性能下降。

[0128] 由实施例1,3-4和实施例12-13对比调节了石墨烯的用量,发现当石墨烯用量过少电池放电容量偏低,这可能是由于太少的石墨烯导致正极材料导电率太低,影响其电学性能,随着石墨烯的增加放电容量也越来越高,但过多的石墨烯存在有可能导致自身团聚在一起,阻碍锂离子的传输。

[0129] 实施例4和对比例1-3相比,不使用二氧化钛气凝胶以正常方式制备磷酸铁锂,无论是倍率性能还是循环性能均低于实施例4,证明了本公开的可取之处。对比例2不引入苈烯进行造孔单纯制备纳米纤维气凝胶复合磷酸铁锂,和实施例4相比性能稍低,与对比例1相比性能又较好,证明了引入气凝胶的方式对磷酸铁锂的电学性能是有提升作用的。

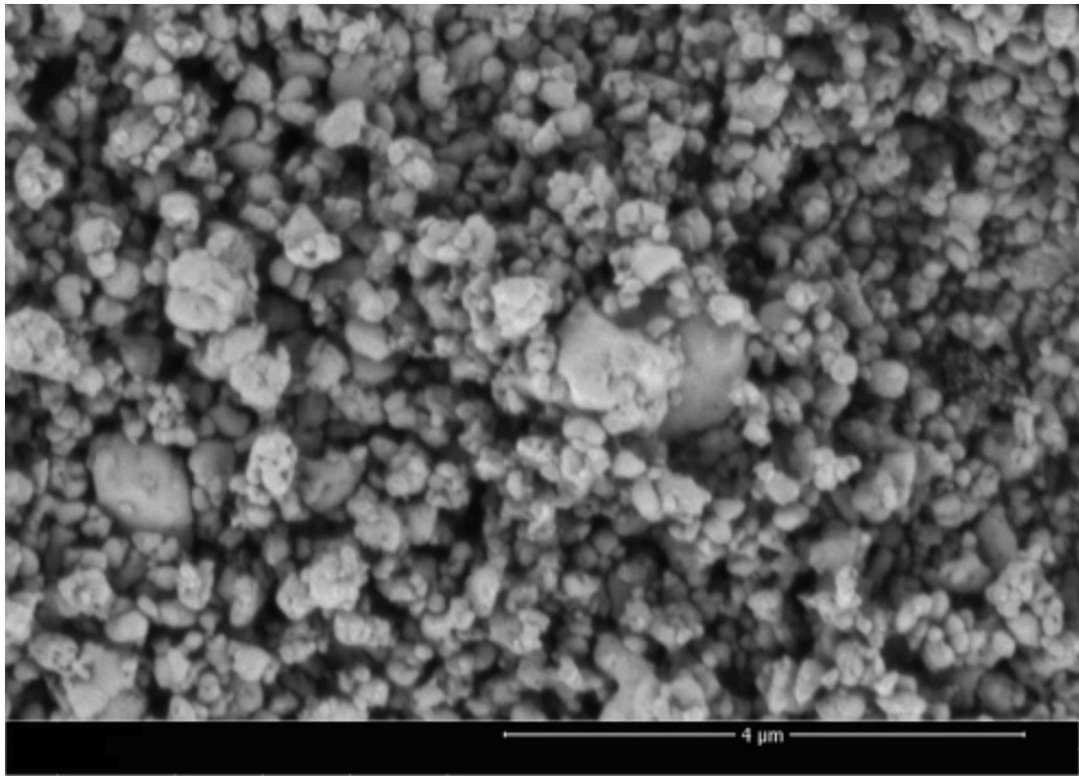


图1