



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112142030 A

(43) 申请公布日 2020.12.29

(21) 申请号 202010897895.9

(22) 申请日 2020.08.31

(71) 申请人 合肥国轩高科动力能源有限公司
地址 230000 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72) 发明人 万宁 李萍萍 汪伟伟 陈峰
杨茂萍

(74) 专利代理机构 合肥市长远专利代理事务所
(普通合伙) 34119

代理人 干桂花

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

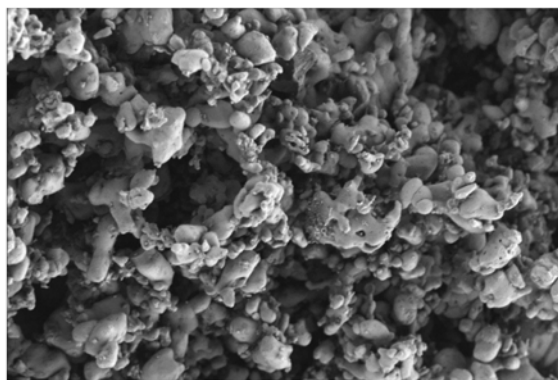
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,涉及锂离子电池正极材料技术领域,包括以下步骤:将化学镀铬废液进行过滤;向其中加入光化学氧化剂臭氧进行反应,将废液中的次磷酸根和亚磷酸根离子氧化成正磷酸根离子;加入三价铁盐,调节pH为2.0~2.5h,升温反应;将反应产物经陈化、压滤、洗涤、化浆处理,得磷酸铁浆料;向磷酸铁浆料中依次加入锂源、碳源,混合,砂膜,喷雾干燥,得到前驱体。将前驱体在保护气氛中进行煅烧,即得磷酸铁锂材料。本发明将化学镀铬废水用于磷酸铁锂正极材料的制备,工艺简单,不仅减小环境压力,且降低了磷酸铁锂的生产成本,所得的磷酸铁锂性能较好,具有良好的离子电导率、电子电导率和耐低温性能。



1. 一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将化学镀铬废液进行过滤;

S2、向过滤后的化学镀铬废液中加入光化学氧化剂臭氧进行反应,将废液中的次磷酸根和亚磷酸根离子氧化成正磷酸根离子;

S3、向S2的溶液中加入三价铁盐,调节pH为2.0~2.5h,升温反应;

S4、将S3的反应产物经陈化、压滤、洗涤、化浆处理,得磷酸铁浆料;

S5、向磷酸铁浆料中依次加入锂源、碳源,混合,砂膜,喷雾干燥,得到磷酸铁锂前驱体。

S6、将磷酸铁锂前驱体在保护气氛中进行煅烧,即得磷酸铁锂材料。

2. 根据权利要求1所述的低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,S1中,使用50目滤网过滤。

3. 根据权利要求1或2所述的低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,S2中,反应时间为1~2h;优选地,臭氧的浓度为2~4mg/L。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,S3中,磷酸根离子与 Fe^{3+} 的摩尔比为(1.08~1.15):1;优选地,三价铁盐为氯化铁、硝酸铁、硫酸铁中的一种。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,S3中,升温至60~70℃反应;优选地,加入三价铁盐后,搅拌3~4h混匀。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,S5中,磷酸铁、锂源和碳源的摩尔比为1:(1.01~1.03):(0.08~1.01)。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,S5中,锂源为碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂中的一种,碳源为葡萄糖、蔗糖、聚丙烯中的一种或一种以上。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,S6中,保护气氛为氩气、氮气的一种。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,S6中,煅烧处理的温度为750~850℃,时间为10~14h。

一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,尤其涉及一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法。

背景技术

[0002] 目前,研究用作锂离子电池正极材料的体系很多,但真正实现大规模工业化的还只有钴酸锂 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、三元复合氧化物。其中, LiCoO_2 价格昂贵,安全性能差; LiMn_2O_4 较 LiCoO_2 原料相对低廉、材料热稳定性稍高,但是其容量较低,高温性能差;新型的三元复合氧化物 $\text{Li}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 LiCoO_2 具有相同的结构,它具有高能量密度,但安全性能差,这是一直困扰整个电池行业的问题,至今尚未得到彻底的解决。1997年,Goodenough的课题组首次报道锂离子正极材料 LiFePO_4 ,其理论比容量为 170mAh/g ,大于已商品化的 LiCoO_2 的实际放电比容量。而且, LiFePO_4 具有良好的循环性能,在 3.45V 附近有稳定的放电平台。目前, LiFePO_4 是动力电池中主要使用的电极材料,其主要优点有电压平台稳定,原料廉价丰富,环境友好,低毒性且由于良好的高稳定性使其具有较高的安全性。

[0003] LiFePO_4 为斜方晶系橄榄石型结构,属于 Pnmb 空间群,其晶格常数为 LiFePO_4 的晶体结构在 400°C 时仍能保持稳定,使其循环性能和安全性大大提高。锂离子在 LiFePO_4 晶格中沿一维通道迁移,大大限制其扩散速率,而且一维通道很容易由于杂质缺陷的出现而堵塞,使其离子电导率进一步降低。由于O原子和Fe和P的结合键非常强,使得 LiFePO_4 结构与 LiCoO_2 等层状结构相比,有很好的高温稳定性。然而,强的P-O键也会导致离子扩散速率(10^{-13} – $10^{-16}\text{cm}^{-2}\cdot\text{S}^{-1}$)和电子电导率($10^{-19}\text{cm}^{-2}\cdot\text{S}^{-1}$)降低。

[0004] LiFePO_4 较低的离子电导率和电子电导率,使其实际放电容量降低,极化现象严重,倍率性能也很不理想。人们对其进行广泛而深入的研究,通过降低粒径可以改善其电化学性能;在其表面包覆一层导电的无定型碳网,不仅能提高电子电导率而且还能抑制晶粒的长大,进而有效提高离子电导率;人们通过对Li位或Fe位进行高价阳离子掺杂形成P-型半导体来提高其电导率。这些改性方式对其离子电导率和电子电导率都产生很大的影响,从而提高其放电容量,循环寿命以及倍率性能。

[0005] LiFePO_4 合成原料资源丰富,成本低,对环境友好,容量高、循环性能好,但是其低温性能较差。改善磷酸铁锂材料的低温性能和倍率性能是材料研究者和生产者的迫切愿望,目前合成磷酸铁锂的方法有:高温固相法、溶胶-凝胶法、水热法、碳热还原法、喷雾热解法等,但只有高温固相法广泛应用于工业生产。

[0006] 此外, LiFePO_4 正极材料作为锂离子电池的关键组成之一,其价格直接影响锂电池的价格,进而会影响电动汽车的普及,虽然其合成原料资源丰富,但是总体来说还存在电池价格较高的问题,因此,对于低成本的磷酸铁锂的开发需求还是在不断的探索中。

发明内容

[0007] 基于背景技术存在的技术问题,本发明提出了一种低成本低温型磷酸铁锂的制备

方法,以解决现有技术中制备锂离子电池用磷酸铁锂材料存在的成本高、低温性能差等问题。

[0008] 本发明提出的一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,包括以下步骤:

[0009] S1、将化学镀铬废液进行过滤;

[0010] S2、向过滤后的化学镀铬废液中加入光化学氧化剂臭氧进行反应,将废液中的次磷酸根和亚磷酸根离子氧化成正磷酸根离子;

[0011] S3、向S2的溶液中加入三价铁盐,调节pH为2.0~2.5h,升温反应;

[0012] S4、将S3的反应产物经陈化、压滤、洗涤、化浆处理,得磷酸铁浆料;

[0013] S5、向磷酸铁浆料中依次加入锂源、碳源,混合,砂膜,喷雾干燥,得到磷酸铁锂前驱体。

[0014] S6、将磷酸铁锂前驱体在保护气氛中进行煅烧,即得磷酸铁锂材料。

[0015] 在本发明中,化学镀铬废液为使用过的化学镀铬槽液,其含有次磷酸根离子、亚磷酸根离子、铬离子等离子。

[0016] 优选地,S1中,使用50目滤网过滤。此处,过滤的目的是除去废液中的小颗粒杂质。

[0017] 优选地,S2中,反应时间为1~2h;优选地,优选地,臭氧的浓度为2~4mg/L。

[0018] 优选地,S3中,磷酸根离子与 Fe^{3+} 的摩尔比为(1.08~1.15):1;优选地,三价铁盐为氯化铁、硝酸铁、硫酸铁中的一种。

[0019] 优选地,S3中,升温至60~70℃反应;优选地,加入三价铁盐后,搅拌3~4h混匀。

[0020] 优选地,S5中,磷酸铁、锂源和碳源的摩尔比为1:(1.01~1.03):(0.08~1.01)。

[0021] 优选地,S5中,锂源为碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂中的一种,碳源为葡萄糖、蔗糖、聚丙烯中的一种或一种以上。

[0022] 优选地,S6中,保护气氛为氩气、氮气的一种。

[0023] 优选地,S6中,煅烧处理的温度为750~850℃,时间为10~14h。

[0024] 有益效果:本发明采用共沉淀法和高温固相法制备磷酸铁锂,将光化学氧化剂加入到化学镀铬废液中,使次磷酸根离子和亚磷酸根离子完全氧化成正磷酸根离子,用于磷酸铁锂前驱体的制备。化学镀铬废液只经过50目滤网简单过滤,未经过深层次除杂、回收铬离子工序,是因为化学镀铬废液中的铬离子可以用于掺杂到磷酸铁锂晶格当中,替代Li位或Fe位,从而提高磷酸铁锂材料的离子电导率和电子电导率,且与磷酸铁锂所包覆的无定型碳层二者之间协同作用,使磷酸铁锂材料具有非常好的低温性能。本发明磷酸铁锂制备过程中直接添加锂源、碳源合成的磷酸铁锂与传统的磷酸铁制备磷酸铁锂工艺相比,省闪蒸、煅烧及包装运输工序,较大程度地降低了磷酸铁锂材料的生产成本,具有广阔的市场应用前景。本发明将化学镀铬废水用于磷酸铁锂正极材料的制备,工艺简单,不仅减小环境压力,且降低了磷酸铁锂的生产成本,所得的磷酸铁锂性能较好,具有良好的离子电导率、电子电导率和耐低温性能。

附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1制备的磷酸铁锂的SEM图;

[0026] 图2为本发明实施例1和对比例制备的磷酸铁锂在-20℃条件下的充放电性能曲线图。

具体实施方式

[0027] 下面,通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

[0028] 实施例1

[0029] 一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,包括以下步骤:

[0030] S1、将化学镀铬废液转入带有网孔孔径为50目(即孔径为150 μm)过滤网的过滤池并进行过滤,除去废液中的小颗粒杂质;

[0031] S2、向化学镀铬废液中加入浓度为3mg/L的光化学氧化剂臭氧(O_3),将化学镀铬废液中的次磷酸根和亚磷酸根离子氧化成正磷酸根离子,反应时间1.5h;

[0032] S3、向步骤S2处理后的溶液中按照磷酸根离子与 Fe^{3+} 的摩尔比为1.10:1加入硝酸铁,经过搅拌混匀3.5h后,调节pH值在2.0,温度为65 $^{\circ}\text{C}$ 下反应;

[0033] S4、将反应后的产物经陈化、压滤、洗涤、化浆,得到磷酸铁浆料;

[0034] S5、向S4所得磷酸铁浆料中按照磷酸铁浆料、碳酸锂和葡萄糖的摩尔比为1:1.02:1.00按先后顺序依次加入碳酸锂、葡萄糖混合均匀后,转移至砂磨机中进行砂磨,将进过砂磨机研磨的浆料进行喷雾干燥,获得磷酸铁锂前驱体;

[0035] S6、在氩气气体氛围中,对S5步骤得到的磷酸铁锂前驱体进行温度为780 $^{\circ}\text{C}$,时间为12h的煅烧处理,即得到低成本低温型磷酸铁锂材料。

[0036] 取制得的磷酸铁锂通过常规技术手段对其理化指标进行检测,结果如下表1所示:

[0037] 表1实施例1制备的磷酸铁锂的指标参数

指标	D10	D50	D90	D100	振实密度
数值	0.313 μm	0.980 μm	2.352 μm	3.430 μm	0.852g/cc
BET	高温水分	磁性物质	PH	Li	Fe/P
11.007 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	682ppm	386.8ppb	9.25	4.34ppm	0.969ppm

[0039] 取上述操作制得的磷酸铁锂进行扫描电镜SEM表征,结果如图1所示。从图中可以看出,本发明实施例1制得的磷酸铁锂形貌颗粒表面光滑,颗粒间分散性较好。

[0040] 将制备的磷酸铁锂材料,在规格型号为2265146锂离子电池中进行电化学循环性能测试,结果如图2所示。从图中可以看出,本发明制备的磷酸铁锂材料在-20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,实施例1对应电池性能放电容量为24.8Ah。采用市场上普通的磷酸铁锂材料(北大先行,P700)作为对比例,其对应电池放电容量只发挥到21.2Ah,说明实施例1所制备的磷酸铁锂材料具有良好的低温性能。

[0041] 实施例2

[0042] 一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,包括以下步骤:

[0043] S1、将化学镀铬废液转入带有网孔孔径为50目(即孔径为150 μm)过滤网的过滤池并进行过滤,除去废液中的小颗粒杂质;

[0044] S2、向化学镀铬废液中加入浓度为2mg/L的光化学氧化剂臭氧(O_3),将化学镀铬废液中的次磷酸根和亚磷酸根离子氧化成正磷酸根离子,反应时间1h;

[0045] S3、向步骤S2处理后的溶液中按照磷酸根离子与 Fe^{3+} 的摩尔比为1.15:1加入氯化铁,经过搅拌混匀4h后,调节pH值在2.5,温度为70 $^{\circ}\text{C}$ 下反应;

[0046] S4、将反应后的产物经陈化、压滤、洗涤、化浆,得到磷酸铁浆料;

[0047] S5、向S4所得磷酸铁浆料中按照磷酸铁浆料、氢氧化锂和蔗糖的摩尔比为1:1.03:

1.01按先后顺序依次加入氢氧化锂、蔗糖混合均匀后,转移至砂磨机中进行砂磨,将进过砂磨机研磨的浆料进行喷雾干燥,获得磷酸铁锂前驱体;

[0048] S6、在氮气气体氛围中,对S5步骤得到的磷酸铁锂前驱体进行温度为850℃,时间为14h的煅烧处理,即得到低成本低温型磷酸铁锂材料。

[0049] 实施例3

[0050] 一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,包括以下步骤:

[0051] S1、将化学镀铬废液转入带有网孔孔径为50目(即孔径为150 μm)过滤网的过滤池并进行过滤,除去废液中的小颗粒杂质;

[0052] S2、向化学镀铬废液中加入浓度为4mg/L的光化学氧化剂臭氧(O_3),将化学镀铬废液中的次磷酸根和亚磷酸根离子氧化成正磷酸根离子,反应时间2h;

[0053] S3、向步骤S2处理后的溶液中按照磷酸根离子与 Fe^{3+} 的摩尔比为1.08:1加入硫酸铁,经过搅拌混匀3h后,调节pH值在2.0,温度为60℃下反应;

[0054] S4、将反应后的产物经陈化、压滤、洗涤、化浆,得到磷酸铁浆料;

[0055] S5、向S4所得磷酸铁浆料中按照磷酸铁浆料、乙酸锂和聚丙烯的摩尔比为1:1.01:0.08按先后顺序依次加入乙酸锂、聚丙烯混合均匀后,转移至砂磨机中进行砂磨,将进过砂磨机研磨的浆料进行喷雾干燥,获得磷酸铁锂前驱体;

[0056] S6、在氩气气体氛围中,对S5步骤得到的磷酸铁锂前驱体进行温度为750℃,时间为10h的煅烧处理,即得到低成本低温型磷酸铁锂材料。

[0057] 实施例4

[0058] 一种低成本低温型磷酸铁锂的制备方法,包括以下步骤:

[0059] S1、将化学镀铬废液转入带有网孔孔径为50目(即孔径为150 μm)过滤网的过滤池并进行过滤,除去废液中的小颗粒杂质;

[0060] S2、向化学镀铬废液中加入浓度为3.5mg/L的光化学氧化剂臭氧(O_3),将化学镀铬废液中的次磷酸根和亚磷酸根离子氧化成正磷酸根离子,反应时间2h;

[0061] S3、向步骤S2处理后的溶液中按照磷酸根离子与 Fe^{3+} 的摩尔比为1.12:1加入硝酸铁,经过搅拌混匀3.5h后,调节pH值在2.2,温度为65℃下反应;

[0062] S4、将反应后的产物经陈化、压滤、洗涤、化浆,得到磷酸铁浆料;

[0063] S5、向S4所得磷酸铁浆料中按照磷酸铁浆料、碳酸锂和蔗糖的摩尔比为1:1.02:0.09按先后顺序依次加入碳酸锂、蔗糖混合均匀后,转移至砂磨机中进行砂磨,将进过砂磨机研磨的浆料进行喷雾干燥,获得磷酸铁锂前驱体;

[0064] S6、在氮气气体氛围中,对S5步骤得到的磷酸铁锂前驱体进行温度为820℃,时间为12h的煅烧处理,即得到低成本低温型磷酸铁锂材料。

[0065] 对实施例2~4制得的磷酸铁进行理化指标分析,其具有与实施例1类似的性能,即同样满足电池级要求,为避免冗余,在此不再赘述。此外,如无特殊说明,实施例2~4中的其它参数与实施例1中一致。

[0066] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

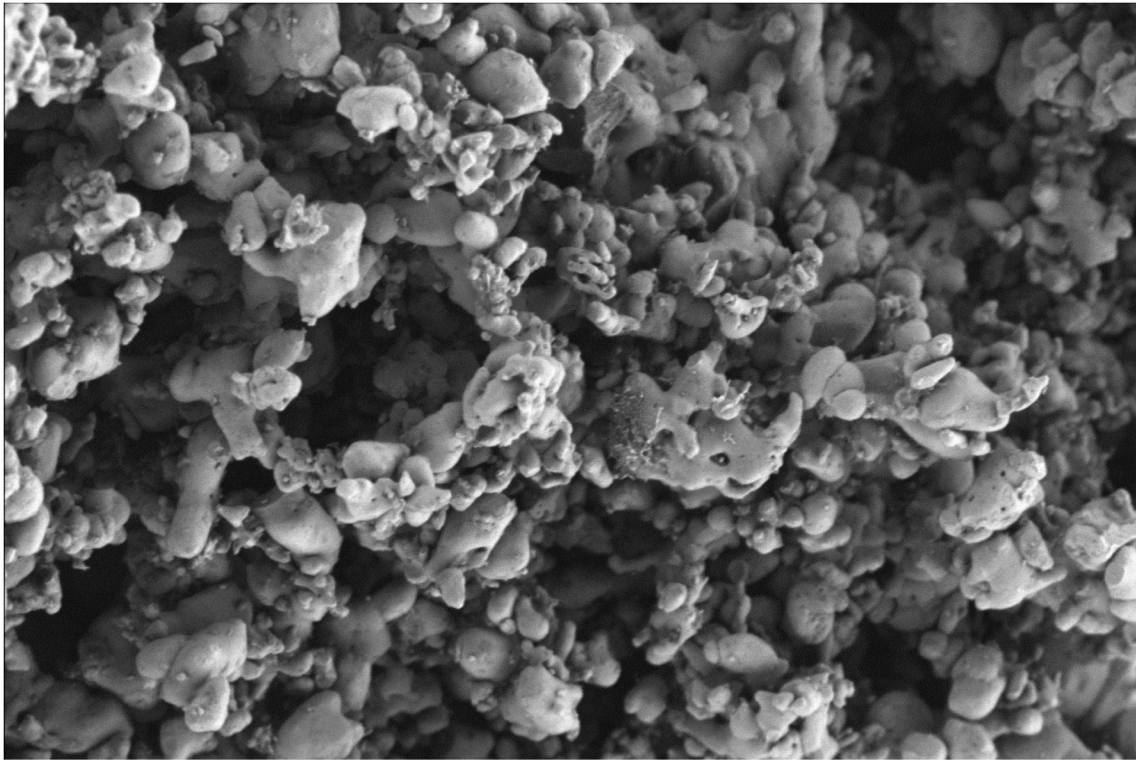


图1

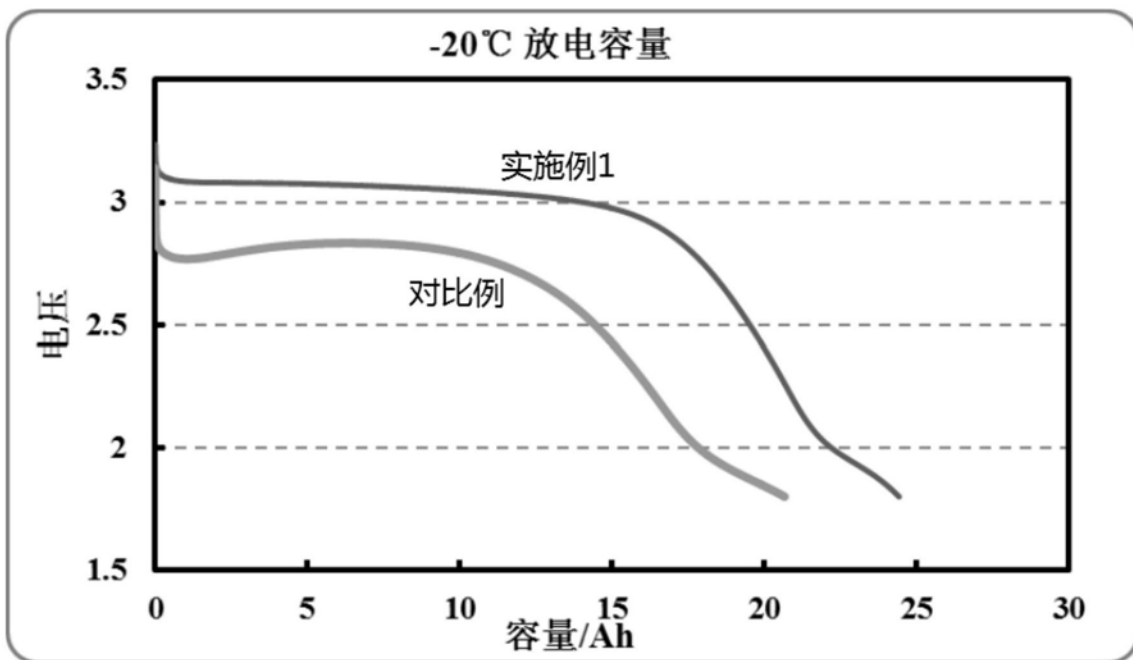


图2