



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108598401 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201810331025.8

(22)申请日 2018.04.13

(71)申请人 苏州艾森豪尔新材料科技有限公司

地址 215011 江苏省苏州市高新区竹园路
209号

(72)发明人 周翔 傅强

(74)专利代理机构 北京盈天科地知识产权代理
有限公司 11645

代理人 杨金凤

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

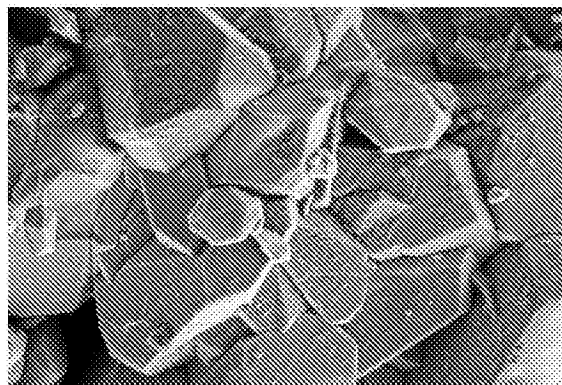
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,包括如下步骤:将碳纳米管分散于二价铁离子和磷酸根的溶液中,加入弱氧化剂;弱氧化剂将二价铁离子转化为三价铁离子,于溶液中磷酸根结合,附着于碳纳米管上,形成含碳纳米管的磷酸铁复合颗粒。本发明通过大颗粒磷酸铁和导电碳材料在纳米尺度复合,绕过了为提高导电性需要对磷酸铁锂颗粒纳米化的要求,使大颗粒磷酸铁锂可以直接应用于电池制备中。大颗粒的磷酸铁锂材料克服了因颗粒纳米化导致压实密度低的限制,可以显著提高磷酸铁锂电池的体积能量密度。



1. 一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:将碳纳米管分散于含有二价铁离子和磷酸根的溶液中,加入弱氧化剂;弱氧化剂将二价铁离子转化为三价铁离子,三价铁离子与溶液中的磷酸根结合,附着于碳纳米管上,形成含碳纳米管的磷酸铁复合颗粒;优选的是,所述磷酸铁复合颗粒从溶液中沉淀,过滤后产生的滤液和洗涤液回收后循环使用。

2. 如权利要求1所述的一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,其特征在于,所述弱氧化剂包括双氧水、氧气或臭氧的至少一种;所述弱氧化剂和二价铁离子摩尔比为0.95-1.05,氧化前加入45%的磷酸或去离子水,控制溶液pH值为0.3-1.7,氧化时反应温度在67℃以上。

3. 如权利要求1所述的一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,其特征在于,所述含有二价铁离子和磷酸根的溶液由可溶性磷酸铁盐溶解于去离子水中获得,或者由铁粉和磷酸溶液制得;二价铁离子的浓度为0.26-1.5摩尔/升,含磷酸根物种的总浓度为1.2-3.7摩尔/升。

4. 如权利要求3所述的一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,其特征在于,可溶性磷酸铁盐为磷酸二氢亚铁。

5. 如权利要求3所述的一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,其特征在于,磷酸溶液质量百分比为12%-37%,铁粉和磷酸摩尔量比为1:2.45-4.7。

6. 如权利要求1所述的一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,其特征在于,将碳纳米管分散于溶液中,碳纳米管加入量为二价铁离子重量的0.1%-1%;碳纳米管分散剂为羧甲基纤维素、十二烷基硫酸钠、聚乙烯吡咯烷酮的至少一种,分散剂重量为溶液重量的0.1-0.5%;在氮气保护下,将碳纳米管、分散剂和二价铁离子溶液经过球磨或者砂磨进行分散处理;处理时间为5-10小时,处理温度 $<42^{\circ}\text{C}$,处理后溶液粘度 $<300\text{mPas}$,处理过程中氧气含量 $<1\%$ 。

7. 采用如权利要求1-6任一所述方法制备的磷酸铁复合颗粒,其特征在于,磷酸铁复合颗粒的铁磷比为0.965-0.995wt%,金属杂质含量 $<150\text{ppm}$ 。

8. 如权利要求7所述的磷酸铁复合颗粒,其特征在于,磷酸铁复合颗粒的D50粒径为0.8-3.2 μm ,铁锂比为0.96-0.975wt%,表面积为8-27 m^2/g ,金属杂质含量 $<100\text{ppm}$,碳纳米管含量0.5-1.2wt%。

9. 一种磷酸铁锂材料,其特征在于,将如权利要求7或8所述磷酸铁复合颗粒、锂源和碳前驱体混合均匀后在惰性气体下保护下烧结制备,烧结温度为650-800℃;所述锂源包括碳酸锂和氢氧化锂的至少一种;碳前驱体包括蔗糖,葡萄糖,聚乙二醇的至少一种。

10. 如权利要求9所述一种磷酸铁锂材料,其特征在于,作为正极材料,磷酸铁锂克容量 $>142\text{mAh/g}$,压实密度 $>2.40\text{g/cm}^3$,0.5C循环1000次后容量保持率 $>80\%$ 。

一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,属于锂电池、储能领域。

背景技术

[0002] 以磷酸铁锂为正极材料的锂电池在动力电池领域具有广泛的应用前景。其中,磷酸铁锂正极具有环境友好、循环寿命长等优势。磷酸铁锂由锂源、磷源、和铁源混合后烧结而成。其中,磷酸铁制备路线由碳酸锂、高纯磷酸铁、和碳源混合后在惰性气体保护下烧结生成磷酸铁锂。磷酸铁路线具有工艺稳定、产品容量高、加工性能优越等优势,容易实现自动化流程控制。因此,具有更加广阔的应用前景。

[0003] 高纯度磷酸铁是磷酸铁锂新技术路线中核心原料。目前市场中磷酸铁材料一般由三价铁盐和磷酸盐沉淀生成。最常用的铁盐是硫酸亚铁、氯化铁、和硝酸铁,在磷酸铁中将引入杂质阴离子,为制备可适用于磷酸铁锂材料的磷酸铁,需要用大量去离子水来洗涤中间产物,显著增加生产成本,并产生大量工业废水。磷酸铁也可以由铁屑和磷酸反应后氧化制得,:CN104817059公布了一种以铁粉和磷酸制备磷酸二氢亚铁材料后进行氧化反应制备磷酸铁材料。该路线合成的磷酸铁纯度高,并节约生产中的使用水量。在上述几种路线中,由于受到导电率要求的限制,磷酸铁颗粒需要纳米化,以便于用碳材料进行表面包覆提高导电性能,同时导致材料的堆积密度和压实密度低。磷酸铁材料的粒径和纯度直接影响磷酸铁锂的容量、循环、倍率、和压实性能,限制了磷酸铁锂产品性能的充分发挥。

[0004] 本发明使用铁粉和磷酸分别作为铁源和磷源形成磷酸二氢亚铁溶液,将碳纳米管分散于溶液中,在氧化剂作用下形成磷酸铁沉淀。碳纳米管镶嵌于磷酸铁颗粒内部,提供导电网络,增大磷酸铁锂的颗粒粒径,可以实现高容量、高压实密度的磷酸铁锂材料。

发明内容

[0005] 本发明通过大颗粒磷酸铁和导电碳材料在纳米尺度复合,绕过了为提高导电性需要对磷酸铁锂颗粒纳米化的要求,使大颗粒磷酸铁锂可以直接应用于电池制备中。大颗粒的磷酸铁锂材料克服了因颗粒纳米化导致压实密度低的限制,可以显著提高磷酸铁锂电池的体积能量密度。

[0006] 本发明的技术方案是:

[0007] 一种大粒径电池级磷酸铁复合颗粒的制备方法,该方法包括如下步骤:将碳纳米管分散于含有二价铁离子和磷酸根的溶液中,加入弱氧化剂;弱氧化剂将二价铁离子转化为三价铁离子,三价铁离子与溶液中的磷酸根结合,附着于碳纳米管上,形成含碳纳米管的磷酸铁复合颗粒;优选的是,所述磷酸铁复合颗粒从溶液中沉淀,过滤后产生的滤液和洗涤液回收后循环使用。

[0008] 优选的是,所述弱氧化剂包括双氧水、氧气或臭氧的至少一种;所述弱氧化剂和二价铁离子摩尔比为0.95-1.05,氧化前加入45%的磷酸或去离子水,控制溶液pH值为0.3-

1.7,氧化时反应温度在67℃以上。

[0009] 优选的是,所述含有二价铁离子和磷酸根的溶液由可溶性磷酸铁盐溶解于去离子水中获得,或者由铁粉和磷酸溶液制得;二价铁离子的浓度为0.26-1.5M,含磷酸根物种的总浓度为1.2-3.7M。

[0010] 优选的是,可溶性磷酸铁盐为磷酸二氢亚铁。

[0011] 优选的是,磷酸溶液质量百分比为12%-37%,铁粉和磷酸摩尔量比为1:2.45-4.7。

[0012] 优选的是,将碳纳米管分散于溶液中,碳纳米管加入量为二价铁离子重量的0.1%-1%;碳纳米管分散剂为羧甲基纤维素、十二烷基硫酸钠、聚乙烯吡咯烷酮的至少一种,分散剂重量为溶液重量的0.1-0.5%;在氮气保护下,将碳纳米管、分散剂和二价铁离子溶液经过球磨或者砂磨进行分散处理;处理时间为5-10小时,处理温度 $<42^{\circ}\text{C}$,处理后溶液粘度 $<300\text{mPas}$,处理过程中氧气氛围含量 $<1\%$ 。

[0013] 采用本发明方法制备的磷酸铁复合颗粒的铁磷比为0.965-0.995wt%,金属杂质含量 $<100\text{ppm}$ 。磷酸铁复合颗粒的D50粒径为0.8-3.2 μm ,铁锂比为0.96-0.99wt%,表面积为8-27 m^2/g ,金属杂质含量 $<150\text{ppm}$,碳纳米管含量0.5-1.2wt%。

[0014] 本发明还提供一种磷酸铁锂材料,将上述磷酸铁复合颗粒、锂源和碳前驱体混合均匀后在惰性气体下保护下烧结制备,烧结温度为650-800℃;所述锂源包括碳酸锂和氢氧化锂的至少一种;碳前驱体包括蔗糖,葡萄糖,聚乙二醇的至少一种。

[0015] 优选的是,作为正极材料,磷酸铁锂克容量 $>142\text{mAh/g}$,压实密度 $>2.40\text{g/cm}^3$,0.5C循环1000次后容量保持率 $>80\%$ 。

[0016] 本发明通过磷酸铁和碳纳米管材料的复合,形成大粒径的磷酸铁颗粒。通过碳纳米管和磷酸铁在微米尺度的复合,克服了高容量磷酸铁锂生产过程中对磷酸铁纳米化的要求,从而实现具有高容量和高压实密度的磷酸铁锂正极材料。

[0017] 本发明通过大颗粒磷酸铁和导电碳材料在纳米尺度复合,绕过了为提高导电性需要对磷酸铁锂颗粒纳米化的要求,使大颗粒磷酸铁锂可以直接应用于电池制备中。大颗粒的磷酸铁锂材料克服了因颗粒纳米化导致压实密度低的限制,可以显著提高磷酸铁锂电池的体积能量密度。

附图说明

[0018] 图1:掺杂碳纳米管磷酸铁锂复合颗粒SEM照片

[0019] 图2:常规磷酸铁锂颗粒SEM照片

[0020] 由图1和图2可以看出,本发明可以实现碳纳米管和磷酸铁颗粒的均匀复合(图1)。

具体实施方式

[0021] 实施例1

[0022] 在10L85%磷酸溶液中加入35L去离子水,在溶液中加入420g铁粉。将反应液加热至70℃下反应3小时。反应液温度降低至30摄氏度后,加入4.2g碳纳米管的分散液和20g分散剂后球磨7小时。将溶液升温至71℃,加入2.6kg 27.5wt%的双氧水,生成淡灰色碳纳米管复合磷酸铁沉淀。将沉淀过滤分离后,滤液回收后循环利用。复合磷酸铁颗粒纯度可以达

到99%以上,铁磷比指标为0.98。颗粒的D10~200nm,D50~500nm,D90~2.8um。材料中硫酸根含量小于20ppm,金属离子含量小于20ppm。碳纳米管镶嵌于磷酸铁颗粒内部和表面(图1)。

[0023] 将磷酸铁、碳酸锂和蔗糖在搅拌下混合均匀后喷雾干燥,在氮气保护下750C烧结8小时后,形成磷酸铁锂材料。将94.5%复合磷酸铁锂材料,2.5%SBR粘结剂,0.5%的增稠剂CMC,2.5%的导电炭黑加入到去离子水中,调节固含量至48%。将混合浆料搅拌成均匀浆料后,经涂布机均匀涂敷在铝箔上形成正极极片。正极极片在120℃下烘烤干燥,形成磷酸铁锂电极极片。磷酸铁锂材料的容量>145mAh/g,压实密度>2.4g/cm³,在0.5C下1000次充放电循环后容量保持率>92%。

[0024] 实施例2

[0025] 在10L85%磷酸溶液中加入25L去离子水,在溶液中加入350g铁粉。将反应液加热至75C下反应3小时。反应液温度降低至30摄氏度后,加入3.7g碳纳米管的分散液和20g分散剂PVP后球磨7小时。将溶液升温至71℃,加入2.6kg 27.5wt%的双氧水,生成淡灰色碳纳米管复合磷酸铁沉淀。将沉淀过滤分离后,滤液回收后循环利用。复合磷酸铁颗粒纯度可以达到99%以上,铁磷比指标为0.97。颗粒的D10~150nm,D50~450nm,D90~2.8um。材料中硫酸根含量小于20ppm,金属离子含量小于20ppm。

[0026] 将去离子水、磷酸铁、碳酸锂、和蔗糖在搅拌下混合均匀后喷雾干燥,在氮气保护下750C烧结8小时后,形成磷酸铁锂材料。将94.5%复合磷酸铁锂材料,2.5%SBR粘结剂,0.5%的增稠剂CMC,2.5%的导电炭黑加入到去离子水中,调节固含量至48%。将混合浆料搅拌成均匀浆料后,经涂布机均匀涂敷在铝箔上形成正极极片。正极极片在120℃下烘烤干燥,形成磷酸铁锂电极极片。磷酸铁锂材料的容量>148mAh/g,压实密度>2.35g/cm³,在0.5C下1000次充放电循环后容量保持率>94%。

[0027] 实施例3

[0028] 在10L85%磷酸溶液中加入25L去离子水,在溶液中加入350g铁粉。将反应液加热至78C下反应3小时。反应液温度降低至30摄氏度后,加入1.95g碳纳米管的分散液和20g分散剂PVP后球磨9小时。在搅拌下,加入2.2kg 27.5wt%的双氧水,生成淡灰色碳纳米管复合磷酸铁沉淀。将沉淀过滤分离后,滤液回收后循环利用。磷酸铁颗粒纯度可以达到99%以上,铁磷比指标为0.975。颗粒的D10~120nm,D50~650nm,D90~2.4um。材料中硫酸根含量小于20ppm,金属离子含量小于20ppm。

[0029] 将去离子水、磷酸铁、碳酸锂、和蔗糖在搅拌下混合均匀后喷雾干燥,在氮气保护下750C烧结8小时后,形成磷酸铁锂材料。将94.5%复合磷酸铁锂材料,2.5%SBR粘结剂,0.5%的增稠剂CMC,2.5%的导电炭黑加入到去离子水中,调节固含量至48%。将混合浆料搅拌成均匀浆料后,经涂布机均匀涂敷在铝箔上形成正极极片。正极极片在120℃下烘烤干燥,形成磷酸铁锂电极极片。磷酸铁锂材料的容量>147mAh/g,压实密度>2.47g/cm³,在0.5C下1000次充放电循环后容量保持率>90%。

[0030] 实施例4

[0031] 在10L85%磷酸溶液中加入35L去离子水,在溶液中加入350g铁粉。将反应液加热至78C下反应3小时。反应液温度降低至30摄氏度后,加入1.1g碳纳米管的分散液和20g分散剂PVP后球磨7小时。在搅拌下,加入2.2kg 27.5wt%的双氧水,淡灰色碳纳米管复合磷酸铁

沉淀。将沉淀过滤分离后,滤液回收后循环利用。磷酸铁颗粒纯度可以达到99%以上,铁磷比指标为0.985。颗粒的D10~110nm,D50~650nm,D90~2.9 μ m。材料中硫酸根含量小于20ppm,杂质金属离子含量小于20ppm。

[0032] 将去离子水、磷酸铁、碳酸锂、和蔗糖在搅拌下混合均匀后喷雾干燥,在氮气保护下750C烧结8小时后,形成磷酸铁锂材料。将94.5%复合磷酸铁锂材料,2.5%SBR粘结剂,0.5%的增稠剂CMC,2.5%的导电炭黑加入到去离子水中,调节固含量至48%。将混合浆料搅拌成均匀浆料后,经涂布机均匀涂敷在铝箔上形成正极极片。正极极片在120℃下烘烤干燥,形成磷酸铁锂电极极片。磷酸铁锂材料的容量>145mAh/g,压实密度>2.51g/cm³,在0.5C下1000次充放电循环后容量保持率>90%。

[0033] 实施例5

[0034] 在10L 85%磷酸溶液中加入35L去离子水,在溶液中加入350g铁粉。将反应液加热至78C下反应3小时。反应完滤液经过滤后转移至氧化罐中,在搅拌下,加入2.2kg 27.5wt%的双氧水,形成浅红色复合磷酸铁沉淀。将沉淀过滤分离后,滤液回收后循环利用。磷酸铁颗粒纯度可以达到99%以上,铁磷比指标为0.985。颗粒的D10~110nm,D50~650nm,D90~2.9 μ m。材料中硫酸根含量小于20ppm,杂质金属离子含量小于20ppm。磷酸铁为小型片状颗粒(图2)。

[0035] 将去离子水、磷酸铁、碳酸锂、和蔗糖在搅拌下混合均匀后喷雾干燥,在氮气保护下750C烧结8小时后,形成磷酸铁锂材料。将94.5%复合磷酸铁锂材料,2.5%SBR粘结剂,0.5%的增稠剂CMC,2.5%的导电炭黑加入到去离子水中,调节固含量至48%。将混合浆料搅拌成均匀浆料后,经涂布机均匀涂敷在铝箔上形成正极极片。正极极片在120℃下烘烤干燥,形成磷酸铁锂电极极片。磷酸铁锂材料的容量>138mAh/g,压实密度>2.35g/cm³,在0.5C下1000次充放电循环后容量保持率>90%。

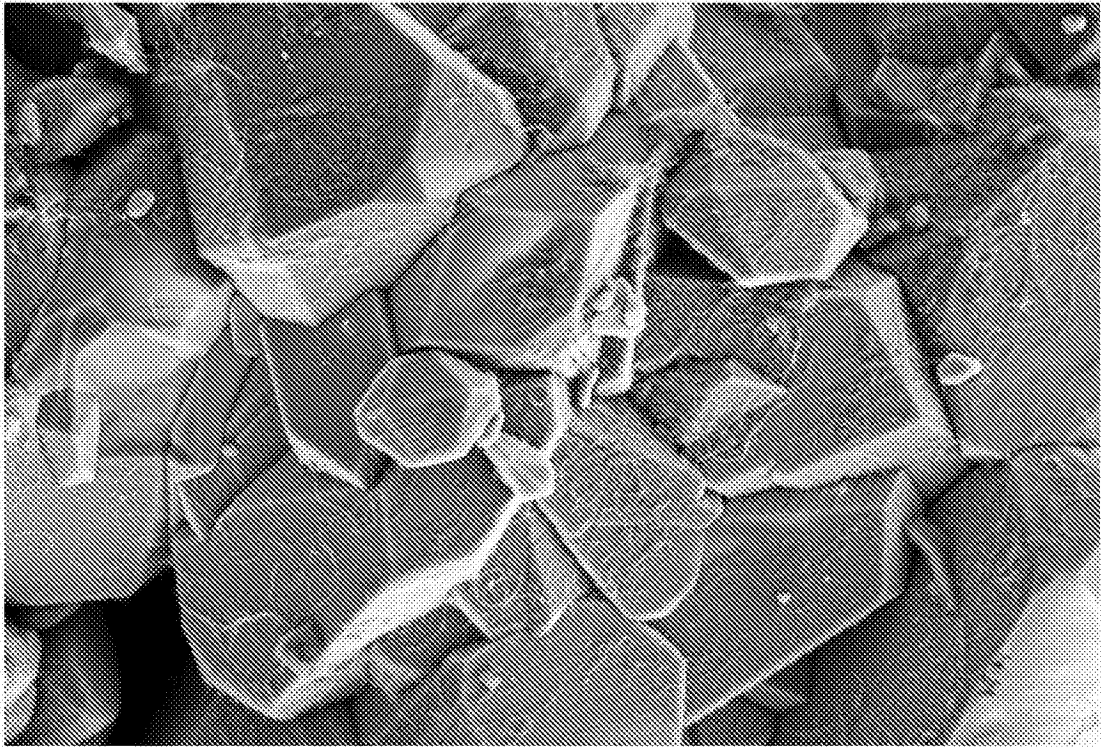


图1

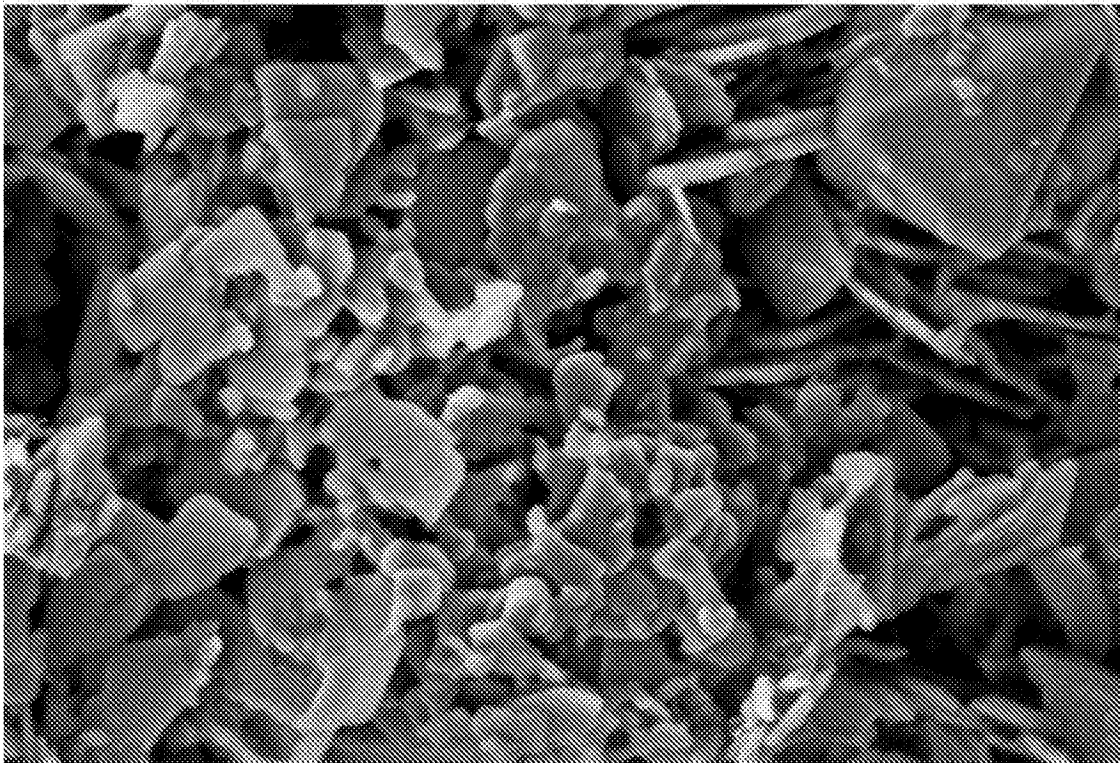


图2