



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105826524 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201610158096.3

(22)申请日 2016.03.18

(71)申请人 山东科技大学

地址 266510 山东省青岛市经济技术开发区前湾港路579号山东科技大学

(72)发明人 谷亦杰 孔文利 陈蕴博 刘洪权

(74)专利代理机构 上海宣宜专利代理事务所
(普通合伙) 31288

代理人 刘颖

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

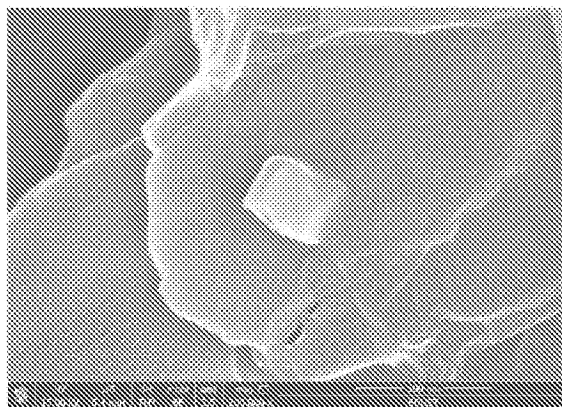
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法,其步骤包括(1)称取 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和还原剂备用;(2)取磷酸、 LiOH 以及氧化石墨烯加入到去氧水中,超声震荡,形成改性氧化石墨烯悬浮液;(3)将 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和还原剂加入到改性氧化石墨烯悬浮液内,形成混合液;(4)步骤(3)所得混合液加入反应釜,通入惰性气体,加热并保温,冷却至室温,过滤,干燥后得石墨烯原位形核的磷酸铁锂。该方法制得的石墨烯原位形核的磷酸铁锂-20~50℃范围内放电性能优良。



1. 一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)称取 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和还原剂备用;

(2)取磷酸、 LiOH 以及氧化石墨烯加入到去氧水中,超声震荡,形成分散均匀的改性氧化石墨烯悬浮液;其中 $\text{Fe}:\text{P}:\text{Li}$ 的摩尔比为 $1:1:1\sim 4$,氧化石墨烯的重量为加入 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 重量的 $0.5\sim 5\%$;

(3)将步骤(1)的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和还原剂加入到步骤(2)所得的改性氧化石墨烯悬浮液,搅拌均匀,得混合溶液;

(4)将步骤(3)所得的混合溶液加入反应釜,边搅拌边通入惰性气体,加热并保温,冷却至室温,过滤,干燥后得石墨烯原位形核的磷酸铁锂。

2. 根据权利要求1中所述的一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法,其特征在于:所述步骤(2)的超声震荡为常温超声震荡。

3. 根据权利要求1中所述的一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法,其特征在于,所述步骤(4)的加热并保温具体为:加热到 $150\sim 350^\circ\text{C}$ 保温 $3\sim 20\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1中所述的一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法,其特征在于,所述步骤(4)的干燥具体为真空干燥箱干燥,干燥温度为: $60\sim 150^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1中所述的一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法,其特征在于:所述的还原剂为Vc,加入量为氧化石墨烯重量的 $2\sim 10$ 倍。

一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极材料领域,特别是一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池在新能源领域的应用引起了越来越多的关注,随之,作为锂离子电池的核心部分之一,正极材料已成为研究的热点。而磷酸铁锂材料具有来源广泛、成本低、毒性小、易回收、安全性能好、使用寿命长和比容量高等优点,是目前最热门且可靠的候选正极材料之一。

[0003] 磷酸铁锂的制备方法较多,主要有固相法、水热法、溶胶—凝胶法和共沉淀法。但是,无论哪种方法作为锂离子电池电极用磷酸铁锂一个潜在的问题就是电子导电率和离子传导率低下,从而导致其作为电极材料使用时电池的倍率性能差,无法充分的发挥其电化学性能。目前多通过碳包覆来提高磷酸铁锂的电子导电率,其包覆方法多为高温煅烧,如专利《一种碳包覆制备磷酸铁锂的方法》(申请号201210067602.X)中固相合成:将锂源、铁源、磷源、碳源材料的混合物置于加热炉中加入氮氢混合气,升温至500℃~800℃,保温5~20小时后冷却至室温。以及专利《一种水热法制备磷酸亚铁锂材料的方法》(申请号201410347745.5)水热法合成后“磷酸亚铁锂前驱体粉体进行研磨,然后在惰性气体气氛下500-800℃煅烧”。以上碳包覆方法均存在以下缺陷:①碳难以在磷酸铁锂粒子表面形成均匀的包覆层,包覆的单质碳和氧化物的表面结构复杂、界面电阻较大,倍率充放电容量会大幅度下降,改善磷酸铁锂的导电行为有限,影响其电化学性能的发挥;②碳包覆会大幅度降低原材料磷酸铁锂振实密度 $<1.0\text{g}/\text{cm}^3$;③需要高温煅烧,能耗高。

[0004] 此外,水热法可以克服高温固相法能耗高,原料混合不均匀的缺陷,并在一定程度上调控磷酸亚铁锂正极材料的形貌,但是水热法引入水溶性的硫酸根、硝酸根等杂质需要大量水来洗涤,若洗涤不干净则影响电池性能。石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成二维六方晶格结构的一种炭质材料,具有优异的电学、热力学性能,其电子迁移率达到 $200000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。但是目前石墨烯应用于磷酸铁锂合成领域多在于其碳包覆作用,如:专利《一种掺入石墨烯的锂离子电池正极材料的制备方法》(申请号201010146161.3)将插层膨胀的薄层石墨烯掺入磷酸铁锂合成原料中(含有还原剂),在插层膨胀的薄层石墨烯原位合成磷酸铁锂纳米粒子,得石墨烯搭桥或包覆磷酸铁锂纳米粒子结构形式的材料。其具体步骤中,所述的 LiFePO_4 颗粒和石墨烯的复合体系再经过500-700℃的煅烧约10个小时。专利《基于石墨烯包覆橄榄石型磷酸铁锂复合材料的制备方法》(申请号201210005494.3)采用氧化石墨烯分散液中滴加铁盐、磷酸盐、还原剂和表面活性剂混合溶液,再滴加锂盐溶液,加热后离心,用乙醇和去离子水交叉洗涤、真空干燥,在保护气氛下在500℃~1000℃,退火3~10小时,制备得到基于石墨烯包覆橄榄石型磷酸铁锂复合材料。从上述两个制备工艺均可看出,终产品需经高温碳化(传统方法700度左右)导致成本升高且碳化不均匀,碳化产物表面结构复杂、界面电阻较大,倍率充放电容量大幅度下降,影响其电化学性能的发挥。且碳包覆会

大幅度降低原材料磷酸铁锂振实密度 $<1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0005] 此外,众所周知,磷酸铁锂电池的低温性能是令人担心的。尽管人们通过各种方法,例如锂位、铁位、甚至磷酸位的掺杂改善离子和电子导电性能,通过改善一次或二次颗粒的粒径及形貌控制有效反应面积、通过加入额外的导电剂增加电子导电性等,改善磷酸铁锂的低温性能,但是磷酸铁锂材料其低温性能仍劣于锰酸锂等其他正极材料。其原因多在于磷酸铁锂低温性能衰减比较大,低温下电池一致性差。

发明内容

[0006] 本发明的技术任务是针对以上现有技术的不足,提供一种石墨烯原位形核磷酸铁锂的合成方法。

[0007] 本发明解决其技术问题的技术方案是:

(1)称取 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和还原剂备用;

(2)取磷酸、 LiOH 以及氧化石墨烯加入到去氧水中,常温超声震荡,形成分散均匀的改性氧化石墨烯悬浮液;其中 $\text{Fe}:\text{P}:\text{Li}$ 的摩尔比为 $1:1:1\sim 4$,氧化石墨烯的重量为加入 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 重量的 $0.5\sim 5\%$;

(3)将步骤(1)的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和还原剂加入到步骤(2)所得的改性氧化石墨烯悬浮液,搅拌均匀,得混合溶液;

(4)将步骤(3)所得的混合溶液加入反应釜,边搅拌边通入惰性气体,加热至 $150\sim 350^\circ\text{C}$ 保温 $3\sim 20\text{h}$,冷却至室温,过滤, $60\sim 150^\circ\text{C}$ 真空干燥箱干燥后得石墨烯原位形核的磷酸铁锂。

[0008] 其中还原剂为Vc或水合肼中的一种。

[0009] 与现有技术相比较,本发明具有以下突出的有益效果:

1、石墨烯原位形核磷酸铁锂,通过石墨烯与磷酸铁锂之间存在强的化学键作用,可以有效提高电子导电率,从而提高电池的低温充放电性能。这种低温充放电性能的大大提高原因可能在于:石墨烯的非共价键形成大 π 键,与磷酸铁锂间的原位形核关系, π 电子自由移动可以更好的提高磷酸铁锂的电子电导率,同时克服了石墨烯的导电异向性,降低磷酸铁锂内阻,提高磷酸铁锂低温放电性能。

[0010] 2、免除高温碳化过程和磷酸铁锂结晶过程,高温碳化(传统方法 700°C 左右)导致成本升高且碳化不均匀,高温碳包覆碳化产物表面结构复杂、界面电阻较大,倍率充放电容量大幅度下降,影响其电化学性能的发挥。且碳包覆会大幅度降低原材料磷酸铁锂振实密度 $<1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0011] 3、无其他杂质,免除水洗。传统水热合成通过反应 $3\text{LiOH}+\text{FeSO}_4+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4=\text{LiFePO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{NH}_3+3\text{H}_2\text{O}$,溶液中Fe和磷酸易反应易生成易团聚,造成 Li^+ 难以进入反应体系,且硫酸根离子的存在使溶液呈现电负性, Li^+ 需要平衡多余的硫酸根离子,所以事实上Li需要3倍超量,多余的硫酸根等杂质需要产品重量20倍的水才能洗涤干净从而制备出纯度达标的 LiFePO_4 ;本方案在氧化石墨烯溶液内,通过反应 $\text{Fe}(\text{OH})_2+\text{H}_3\text{PO}_4+\text{LiOH}=\text{LiFePO}_4+3\text{H}_2\text{O}$ 合成石墨烯原位形核的纳米 LiFePO_4 ,水热合成时,控制反应速度,锂铁比为 $4\sim 1$ 时,均可以合成磷酸铁锂,该方法采用 $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{LiOH}$ 加入到氧化石墨烯当中,磷酸和氢氧化锂与氧化石墨烯上带有羟基、羧基、环氧基团等活性基团反应,作为磷酸锂形核位置,高压釜内升温通过原位共生反应,之后的磷酸铁锂在石墨烯表面形核,避免了磷酸与 Fe^{2+} 的直接接触,同时对氧化石

石墨烯进行了表面改性,避免了由于氧化石墨烯表面能过大造成的团聚现象,且该方法原位形核的磷酸铁锂为均匀的纳米分子镶嵌在石墨烯的层状网状结构内,依靠石墨烯的高速电子传导作用发挥其电学性能。

[0012] 4、通过本发明制得的 LiFePO_4 在收率、振实密度、纯度、低温电学性能上明显优于现有高温固相法制备的碳包覆 LiFePO_4 ,大大节省了锂源材料,同时节约成本,减少环境污染。

附图说明

[0013] 图1是本发明的实例1产物的扫描电子显微镜(SEM)图。

[0014] 图2是本发明的实例1产物的X射线粉末衍射(XRD)图。

[0015] 图3是本发明的实例2产物的X射线粉末衍射(XRD)图。

[0016] 图4是本发明的实例3产物的X射线粉末衍射(XRD)图。

[0017] 图5是本发明的实例4产物的X射线粉末衍射(XRD)图。

[0018] 图6是本发明的实例5产物的X射线粉末衍射(XRD)图。

[0019] 图7是本发明的实例6产物的X射线粉末衍射(XRD)图。

具体实施方式

[0020] 下面结合说明书附图和具体实施方式对本发明进一步说明。

[0021] 对比例:

(1)首先称取 $1\text{mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于500ml蒸馏水完全溶解,形成溶液再滴加 $1\text{mol H}_3\text{PO}_4$ 配成溶液A,加入到反应釜中,密封反应釜,使用高纯氮气通过进气阀吹扫反应釜,排出内部空气;

(2)称取 $3\text{mol LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于500ml蒸馏水配成溶液B,通过反应釜进料阀滴加溶液B;其中加入物质的配比为摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=3.0:1.0:1.0$,将反应釜升温至 200°C ,保温 8h,自然降温后,过滤,洗涤,干燥,得到初始产物;

(3)步骤(2)所得初始产物加入2g的石墨烯,研磨均匀后于惰性气氛下 750°C 烧结4h,冷却,粉碎得碳包覆磷酸铁锂。

[0022] 实施例1:

(1)首先称取90g $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、3.16gVc备用;

(2)取1.58g氧化石墨烯与1mol磷酸和3mol LiOH 的重量加入到1L去氧蒸馏水中,常温超声震荡1h,形成分散均匀的改性氧化石墨烯悬浮液;

(3)将步骤(1)的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和Vc加入到于步骤(2)所得的改性氧化石墨烯悬浮液,常温下搅拌均匀,得混合溶液;

(4)将步骤(3)所得的混合溶液加入反应釜,边搅拌边通入高纯氮气,加热反应釜至 200°C 保温10h,自然冷却至室温,过滤, 100°C 真空干燥箱干燥,得石墨烯原位形核的磷酸铁锂。

[0023] 磷酸与氢氧化锂与氧化石墨烯上带有羟基、羧基、环氧基团等活性基团作为磷酸铁锂形核位置,后加入 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和还原剂(本实施例中还原剂为Vc),磷酸铁锂在石墨烯表面形核,该石墨烯原位形核的磷酸铁锂为均匀的结构,石墨烯电子迁移率 $200000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 导电性能优良,因此石墨烯原位形核的纳米磷酸铁锂导电性好,不需要高温碳化。避免了高温碳包

覆法高温后碳化产物成分复杂,碳化不容易均匀,且产物颗粒会在高温下团聚的问题,改善了磷酸铁锂的电学性能。且氧化石墨烯直接与磷酸与氢氧化锂形成构架,无需卤化插层作用,简化了步骤。此外,本方案中的由于控制了反应速度,且不存在多余的硫酸根等杂质,因此无需洗涤,减少了工艺步骤。

[0024] 实施例2

(1)称取90g $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、2g水合肼备用;

(2)将2g氧化石墨烯与1mol磷酸和1mol LiOH 和9g聚乳酸(PLA)加入到1L去氧蒸馏水中,超声震荡1h,形成分散均匀的改性氧化石墨烯悬浮液;

(3)将步骤(1)的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和水合肼加入到于步骤(2)所得的改性氧化石墨烯悬浮液,常温下搅拌均匀,得混合溶液;

(4)将步骤(3)所得的混合溶液加入反应釜,边搅拌边通入高纯氩气,加热反应釜至150℃保温20h,自然冷却至室温,过滤,60℃真空干燥箱干燥,得石墨烯原位形核的磷酸铁锂。

[0025] 在水热过程中加入PLA,氧化石墨烯优先与PLA形成聚乳酸大分子枝接的石墨烯,在随后的反应过程中,磷酸根、锂离子附着,磷酸铁锂原位形核在石墨烯表面上,PLA溶解到溶液当中,石墨烯原位形核的磷酸铁锂具有良好的导电性。加入PLA后, Fe:P:Li 的摩尔比即使为1:1:1,也可以获得良好的收率,PLA的加入量为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 重量的1-10%。本实施例中选用的还原剂为水合肼,加入量为氧化石墨烯重量的0.1~1倍。

[0026] 实施例3

(1)称取90g $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、0.45g水合肼、0.09g纳米碳管备用;

(2)将4.5g氧化石墨烯与1mol磷酸和3mol LiOH 加入到1L去氧蒸馏水中,超声震荡1h,形成分散均匀的改性氧化石墨烯悬浮液;

(3)将步骤(1)的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、水合肼和纳米碳管加入到于步骤(2)所得的改性氧化石墨烯悬浮液,常温下搅拌均匀,得混合溶液;

(4)将步骤(3)所得的混合溶液加入反应釜,边搅拌边通入高纯氩气,加热反应釜至350℃保温3h,自然冷却至室温,过滤、洗涤,150℃真空干燥箱干燥,得石墨烯原位形核的磷酸铁锂。

[0027] 加入纳米碳管的作用在于:纳米碳管与石墨烯表面形核磷酸铁锂构成网络结构,进一步提高了磷酸铁锂的导电性。纳米碳管加入量为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 重量的0.1-5%。

[0028] 实施例4

(1)称取90g $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、4.5gVc、4.5g纳米碳管备用;

(2)将0.45g氧化石墨烯与1mol磷酸、2mol LiOH 和5g聚乳酸(PLA)加入到1L去氧蒸馏水中,常温超声震荡1h,形成分散均匀的改性氧化石墨烯悬浮液;

(3)将步骤(1)的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、Vc和纳米碳管加入到于步骤(2)所得的改性氧化石墨烯悬浮液,常温下搅拌均匀,得混合溶液;

(4)将步骤(3)所得的混合溶液加入反应釜,边搅拌边通入高纯氮气,加热反应釜至250℃保温8h,自然冷却至室温,过滤、洗涤,120℃真空干燥箱干燥,得石墨烯原位形核的磷酸铁锂。

[0029] 实施例5

(1)称取90g $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、10gVc备用、1g纳米碳管;

(2)取2.5g氧化石墨烯与1mol磷酸和4molLiOH的重量加入到1L去氧蒸馏水中,常温超声震荡1h,形成分散均匀的改性氧化石墨烯悬浮液;

(3)将步骤(1)的Fe(OH)₂和Vc、纳米碳管加入到于步骤(2)所得的改性氧化石墨烯悬浮液,常温下搅拌均匀,得混合溶液;

(4)将步骤(3)所得的混合溶液加入反应釜,边搅拌边通入高纯氮气,加热反应釜至300℃保温5h,自然冷却至室温,过滤、洗涤,130℃真空干燥箱干燥,得石墨烯原位形核的磷酸铁锂;

(5)按照1000g石墨烯磷酸铁锂,量取30g异丙醇铝和1L异丙醇的比例,将步骤(4)所制得的石墨烯磷酸铁锂,混合异丙醇铝加入到异丙醇当中,室温电磁搅拌,真空干燥箱150℃烘干,然后在600℃反应5h,得氧化铝包覆的石墨烯磷酸铁锂。

[0030] 氧化铝包裹在石墨烯磷酸铁锂表面,隔绝一部分电解液,有利于提升材料的高温循环性能。而异丙醇铝的加入量为石墨烯磷酸铁锂重量的0.1~3%为宜。

[0031] 实施例6

(1)称取90gFe(OH)₂、14gVc、2g纳米碳管备用;

(2)将2g氧化石墨烯与1mol磷酸和1.5molLiOH和0.9g聚乳酸(PLA)加入到1L去氧蒸馏水中,超声震荡1h,形成分散均匀的改性氧化石墨烯悬浮液;

(3)将步骤(1)的Fe(OH)₂、Vc和纳米碳管加入到于步骤(2)所得的改性氧化石墨烯悬浮液,常温下搅拌均匀,得混合溶液;

(4)将步骤(3)所得的混合溶液加入反应釜,边搅拌边通入高纯氩气,加热反应釜至200℃保温14h,自然冷却至室温,过滤、洗涤,60℃真空干燥箱干燥,得石墨烯原位形核的磷酸铁锂;

(5)按照1000g石墨烯磷酸铁锂,量取1g异丙醇铝和1L异丙醇的比例,将步骤(4)所制得的石墨烯磷酸铁锂,混合异丙醇铝加入到异丙醇当中,室温电磁搅拌,真空干燥箱120℃烘干,然后在700℃反应4h,既得氧化铝包覆的石墨烯磷酸铁锂。

[0032] 将对比例、实施例制备的LiFePO₄进行电学性能测试,正极用所制备的材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按重量比8:1:1制成,负极采用金属锂片,隔膜采用Celgard2400,电解液为1mol/L六氟磷酸锂溶解在碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合液(体积比 EC:DMC:DEC= 1:1:1),做成电池。在-20℃、20℃和50℃以0.1C恒流充电至4V,然后再以4V恒压充电至电流降到10uA终止;静止10min后以0.1C恒流放电至2.5V终止,分别测出不同温度下磷酸铁锂的放电容量如表1所示,单位:mAh/g。高温循环测试条件是在50℃循环500次。

[0033] 表1产物的放电性能测试结果

	对比例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
50℃ 首次 放电	135	158	159	163	163	160	163
20℃ 首次 放电	140	160	162	164	164	160	164
-20 ℃首次 放电	60	106	108	110	112	110	116
50℃ 循环 500 次	120	141	143	143	143	155	150

由表1可得出,实施例1~6在-20~50℃内放电比容量均高于对比例;50℃下循环500次后实施例1~6放电比容量明显高于对比例。

[0034] 图1是本发明实施例1合成的石墨烯表面形核磷酸亚铁锂的SEM图,可见合成的石墨烯磷酸亚铁锂粒径在50nm左右,晶粒规则。

[0035] 图2、3是本发明实施例1、2的XRD图,表明均获得了石墨烯形核的磷酸铁锂晶体结构的产物。图4、5是本发明实施例3、4的的XRD图,由图可以看出产物石墨烯形核的磷酸铁锂晶体结构内有纳米碳管。图6、7是本发明实施例5、6的的XRD图,由图6可以看出石墨烯形核的磷酸铁锂晶体结构中存在氧化铝。

[0036] 需要说明的是,本发明的特定实施方案已经对本发明进行了详细描述,对于本领域的技术人员来说,在不背离本发明的精神和范围的情况下对它进行的各种显而易见的改变都在本发明的保护范围之内。

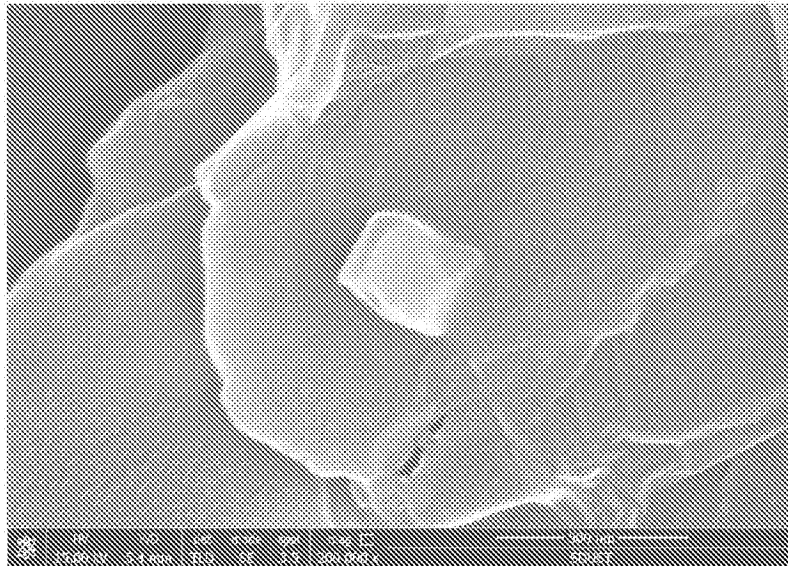


图1

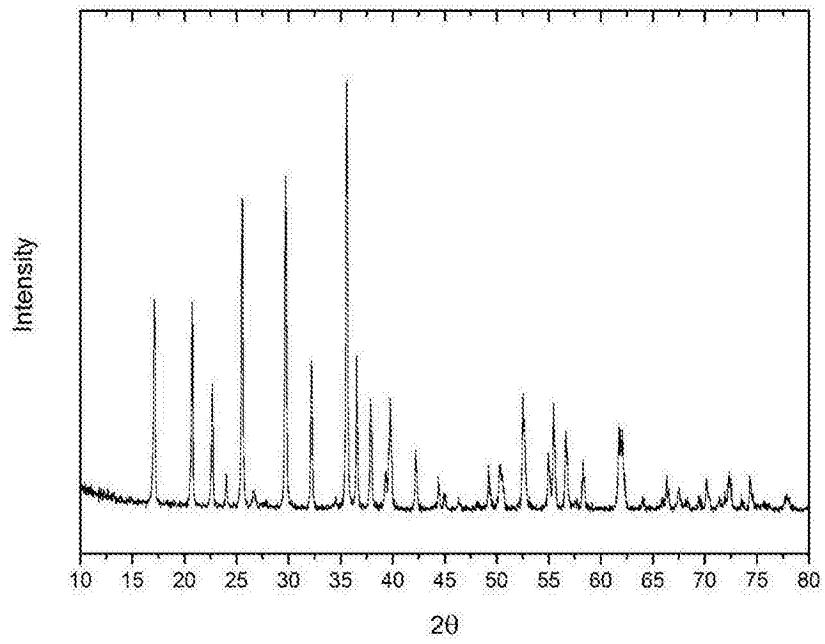


图2

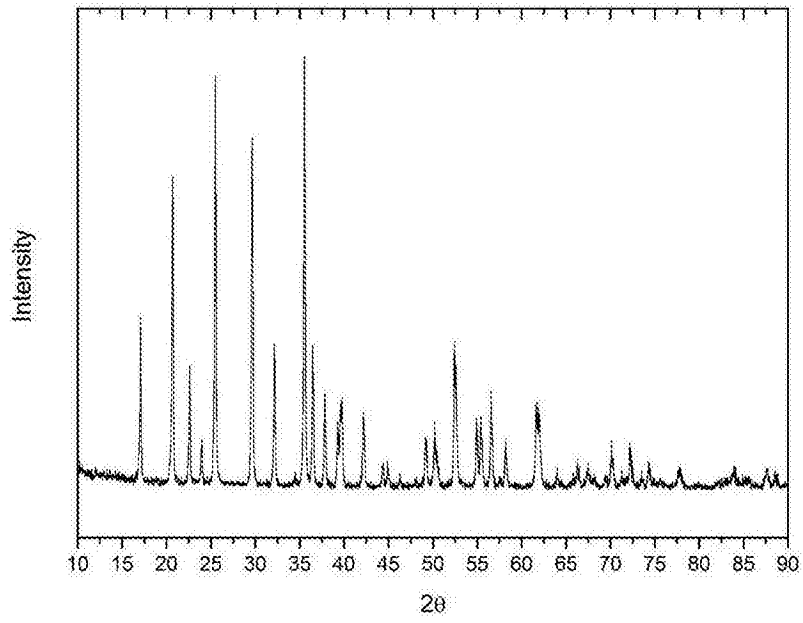


图3

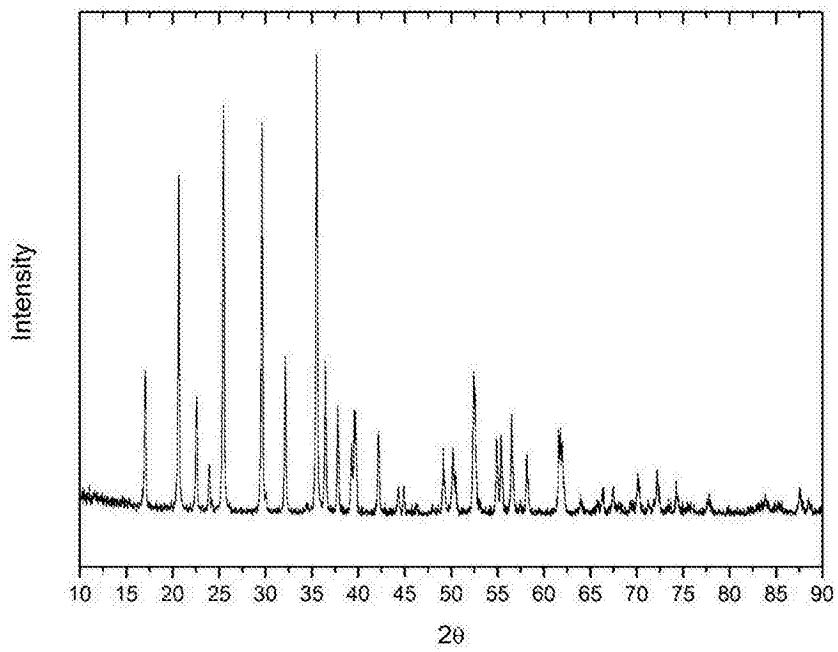


图4

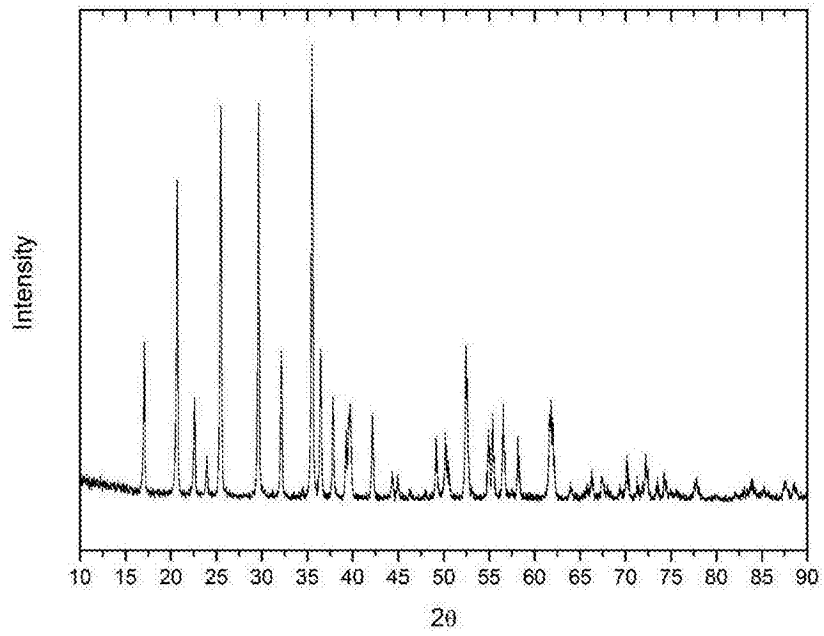


图5

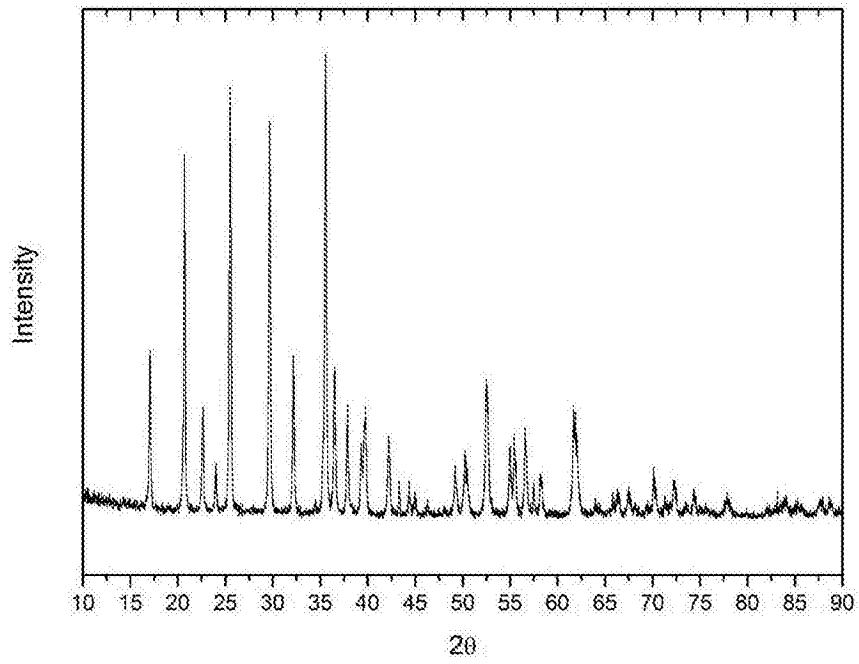


图6

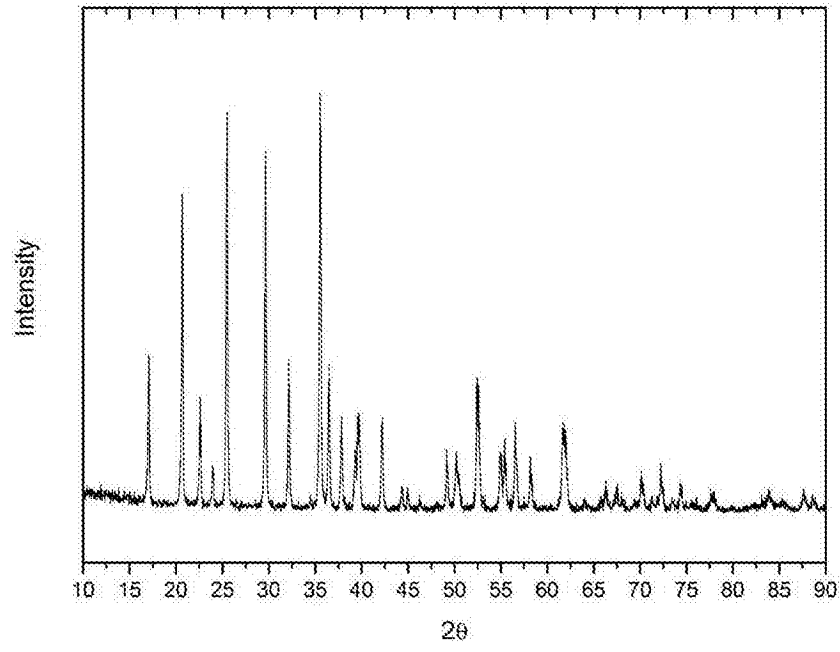


图7