



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110436427 A

(43)申请公布日 2019.11.12

(21)申请号 201910603222.5

(22)申请日 2019.07.05

(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 杨茂萍 陈峰 汪伟伟

(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 25/37(2006.01)

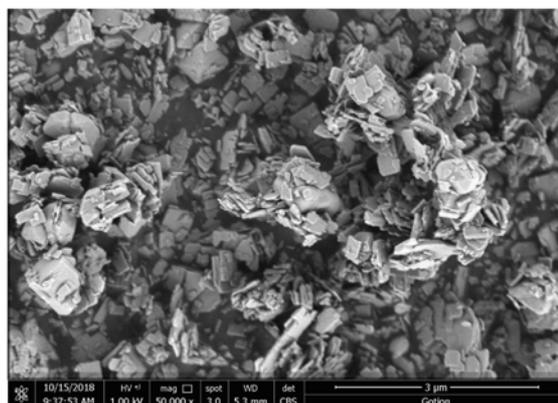
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法,涉及锂离子电池技术领域,包括以下步骤:配制硫酸溶液、磷酸溶液和双氧水溶液;向铁源中加入去离子水,搅拌,加入硫酸溶液,搅拌,再加入络合剂,得到硫酸亚铁溶液;向硫酸亚铁溶液加入磷酸溶液,搅拌,再加入纯碱或氨,再加入模板剂、双氧水溶液,搅拌,然后将反应产物进行陈化处理,抽滤、洗涤,干燥,煅烧,即得。本发明采用共沉淀法合成磷酸铁水合物前驱体,通过控制进料速率、搅拌频率、搅拌时间和反应温度,实现对磷酸铁形貌、粒径分布的有效控制,获得不同形貌、粒径分布范围宽的片状与颗粒状复合结构的正磷酸铁。



1. 一种高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

S1、分别配制60-70wt%的硫酸溶液、70-80wt%的磷酸溶液和8-10wt%的双氧水溶液, 备用;

S2、向铁源中加入2倍质量的去离子水, 搅拌, 升温, 加入硫酸溶液, 搅拌, 再加入络合剂, 搅拌至铁源完全溶解, 控制体系 $\text{pH} \leq 3.0$, 得到硫酸亚铁溶液, 对硫酸亚铁溶液进行除杂处理;

S3、向硫酸亚铁溶液中以200-400L/h的流量加入磷酸溶液2h, 添加结束后, 搅拌4-6h, 再加入纯碱或氨, 控制体系温度为45-55 $^{\circ}\text{C}$ 、 pH 为2.5-3.5;

S4、向S4的反应体系中加入模板剂, 同时先以100-140L/h的流量加入双氧水溶液50min, 控制温度为45-55 $^{\circ}\text{C}$, pH 为3-4, 以10Hz搅拌速率搅拌2h, 再以200-240L/h的流量加入双氧水溶液50min, 控制温度为45-55 $^{\circ}\text{C}$, pH 为4-5, 以40Hz搅拌速率搅拌1h, 双氧水全部添加结束后, 控制温度在30-50 $^{\circ}\text{C}$, pH 为2-3, 搅拌4-6h, 然后将反应产物转移至陈化槽中进行陈化处理, 抽滤、洗涤, 干燥, 得磷酸铁前驱体;

S5、将磷酸铁前驱体煅烧, 即得片状与颗粒状复合结构的正磷酸铁。

2. 根据权利要求1所述的高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, S2中, 铁源为铁丝、铁片、铁块、铁锈、铁边角废料中的任意一种或一种以上。

3. 根据权利要求1或2所述的高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, S2中, 向铁源中加入2倍质量的去离子水, 以20-30Hz搅拌速率搅拌, 升温至60-90 $^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, S2中, 硫酸溶液的加入量为铁源质量的5倍, 控制硫酸溶液的加入时间为2h。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, S2中, 络合剂为二巯基丙醇、二巯基丙烷磺酸钠、巯基乙胺、巯基乙酸、硫脲、乙酰丙酮、乙二胺四丙酸、三乙撑四胺中的任意一种或一种以上。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, S2中, 对硫酸亚铁溶液进行除杂处理, 使杂质元素含量 $\leq 0.005\%$; 所述杂质元素包括钙、镁、钾、钠、铜、锌、镍、锰、钛、铬、铅元素。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, S4中, 模板剂为碳纳米棒、碳纳米片、片层石墨烯、球形石墨、球形树脂中的任意一种或一种以上。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, S4中, 陈化处理的陈化温度为80-90 $^{\circ}\text{C}$, 陈化时间为4-6h, 搅拌速率为10-15Hz。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法, 其特征在于, S5中, 在600-800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧4-8h。

高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法。

背景技术

[0002] 随着磷酸铁锂锂离子电池在新能源汽车、风光储能、通讯基站、大型数据库储存等行业的广泛应用,磷酸铁锂正极材料的生产与制造也得到大力发展。磷酸铁锂正极材料的制备存在多种工艺技术路线,已经获得产业化的技术路线有氧化铁红路线、草酸亚铁路线、水热合成路线、正磷酸铁路线。经过行业和实践的验证,正磷酸铁路线制备的磷酸铁锂具有电性能良好、杂质含量低、工艺步骤简单等突出优势,逐渐成为行业统一的技术趋势。这一背景下,给正磷酸铁制造行业带来巨大的发展机遇。

[0003] 然而国内外电池级正磷酸铁的研究与生产起步都比较晚,即使A123、pHOSTECH等国外正极材料企业在磷酸铁锂研究之初就关注正磷酸铁的制备并投入技术研发,但规模化生产出商业化的正磷酸铁也是最近5-8年的事情。

[0004] 国内正磷酸铁的技术基于早期低水平的陶瓷级、食品级产品模式,存在纯度波动、晶体结构不明确的问题,而且不少厂家在产品与技术开放阶段存在与正极材料制备脱节的现象,未能从源头解决磷酸铁锂存在压实密度低,振实密度低,比表面积偏高导致加工效果不佳的缺陷。

发明内容

[0005] 基于背景技术存在的技术问题,本发明提出了一种高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法,通过改变正磷酸铁的合成条件,实现对磷酸铁形貌、粒径分布的有效控制,进而获得不同形貌、粒径分布范围宽的片状与颗粒状复合结构的正磷酸铁材料。

[0006] 本发明提出的一种高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1、分别配制60-70wt%的硫酸溶液、70-80wt%的磷酸溶液和8-10wt%的双氧水溶液,备用;

[0008] S2、向铁源中加入2倍质量的去离子水,搅拌,升温,加入硫酸溶液,搅拌,再加入络合剂,搅拌至铁源完全溶解,控制体系 $\text{pH} \leq 3.0$,得到硫酸亚铁溶液,对硫酸亚铁溶液进行除杂处理;

[0009] S3、向硫酸亚铁溶液中以200-400L/h的流量加入磷酸溶液2h,添加结束后,搅拌4-6h,再加入纯碱或氨,控制体系温度为45-55℃、 pH 为2.5-3.5;

[0010] S4、向S4的反应体系中加入模板剂,同时先以100-140L/h的流量加入双氧水溶液50min,控制温度为45-55℃, pH 为3-4,以10Hz搅拌速率搅拌2h,再以200-240L/h的流量加入双氧水溶液50min,控制温度为45-55℃, pH 为4-5,以40Hz搅拌速率搅拌1h,双氧水全部添加结束后,控制温度在30-50℃, pH 为2-3,搅拌4-6h,然后将反应产物转移至陈化槽中进行陈

化处理,抽滤、洗涤,干燥,得磷酸铁前驱体;

[0011] S5、将磷酸铁前驱体煅烧,即得片状与颗粒状复合结构的正磷酸铁。

[0012] 优选地,S2中,铁源为铁丝、铁片、铁块、铁锈、铁边角废料中的任意一种或一种以上。

[0013] 优选地,S2中,向铁源中加入2倍质量的去离子水,以20-30Hz搅拌速率搅拌,升温至60-90℃。

[0014] 优选地,S2中,硫酸溶液的加入量为铁源质量的5倍,控制硫酸溶液的加入时间为2h。

[0015] 优选地,S2中,络合剂为二巯基丙醇、二巯基丙烷磺酸钠、巯基乙胺、巯基乙酸、硫脲、乙酰丙酮、乙二胺四丙酸、三乙撑四胺中的任意一种或一种以上。

[0016] 优选地,S2中,对硫酸亚铁溶液进行除杂处理,使杂质元素含量 $\leq 0.005\%$;所述杂质元素包括钙、镁、钾、钠、铜、锌、镍、锰、钛、铬、铅元素。

[0017] 优选地,S4中,模板剂为碳纳米棒、碳纳米片、片层石墨烯、球形石墨、球形树脂中的任意一种或一种以上。

[0018] 优选地,S4中,陈化处理的陈化温度为80-90℃,陈化时间为4-6h,搅拌速率为10-15Hz。

[0019] 优选地,S5中,在600-800℃下煅烧4-8h。

[0020] 有益效果:本发明提出了一种大容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法,采用共沉淀法合成磷酸铁水合物前驱体,经过陈化、洗涤、干燥和热处理等到正磷酸铁。通过控制正磷酸铁的合成条件,采用两步法控制反应体系pH值,实现对磷酸铁形貌、粒径分布的有效控制,进而获得不同形貌、粒径分布范围宽的片状与颗粒状复合结构的正磷酸铁材料,且晶型结构合理,而片状与颗粒状磷酸铁的一次颗粒密实度不同,片状的密实度低,颗粒状的密实度高,形成大小颗粒复配的结构,从而提高磷酸铁的振实密度,将其用于磷酸铁锂正极材料的合成,进而提升磷酸铁锂的压实密度,表现出很好的压实和充、放电容量性能。本发明工艺简单,易于控制,反应条件温和,有利于实现规模化工业生产。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1制备的正磷酸铁的SEM电镜图。

[0022] 图2为使用本发明实施例1正磷酸铁制备的磷酸铁锂材料的压实曲线图。

[0023] 图3为使用本发明实施例1正磷酸铁制备的磷酸铁锂材料在不同倍率下的充放电循环性能曲线图。

具体实施方式

[0024] 下面,通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

[0025] 实施例1

[0026] 一种大容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法,包括以下步骤:

[0027] S1、在硫酸储槽中将硫酸缓慢加入去离子水中并不断搅拌分散,配制成浓度为60%的硫酸溶液待用。以配制硫酸溶液同样的方式,在磷酸储槽中将磷酸配制成浓度为70%的磷酸溶液并不断搅拌分散,待用。以配制硫酸溶液同样的方式,在双氧水储槽中将双

氧水配制成浓度为8%的双氧水溶液并不断搅拌分散,待用。

[0028] S2、以铁片为铁源,称量铁源加入到反应釜中,再加入铁源两倍质量的去离子水并以20Hz搅拌速率快速搅拌,并开始升温至60℃时,从反应釜进料口缓慢加入S1配制好的硫酸溶液,硫酸溶液添加结束后持续搅拌,并加入络合剂乙酰丙酮,待反应釜中铁源完全溶解,并控制其 $\text{pH} \leq 3.0$,形成硫酸亚铁溶液。

[0029] S3、对步骤S2所得的硫酸亚铁溶液进行除杂过程,使杂质元素含量 $\leq 0.005\%$;其中,杂质元素包括钙、镁、钾、钠、铜、锌、镍、锰、钛、铬、铅元素。

[0030] S4、在步骤S2反应釜的硫酸亚铁溶液中以200L/h的流量加入S1配制好的磷酸溶液2h,磷酸溶液添加结束后持续搅拌4h,再加入纯碱或氨,并控制其温度为45℃,pH为2.5。

[0031] S5、在步骤S4的反应釜中添加模板剂碳纳米棒,同时先以100L/h的流量加入S1配制好的双氧水溶液50min,并控制其温度为45℃,pH为3,以10Hz搅拌速率搅拌2h,再以200L/h的流量加入S1配制好的双氧水溶液50min,并控制其温度为45℃,pH为4,以40Hz搅拌速率搅拌1h,双氧水溶液全部添加结束后温度保持在30℃,控制pH为2,持续搅拌4h反应结束后。将所得产物转移至陈化槽中,温度保持在80℃,陈化时间4h,搅拌速率为10Hz,待陈化结束后抽出产物进行过滤、洗涤、干燥。

[0032] S6、将S5干燥后所得产物进行600℃,4h的煅烧,即得到片状与颗粒状复合结构正磷酸铁。

[0033] 对实施例1制备的正磷酸铁材料进行SEM表征,结果如图1所示,从图中可以看出,正磷酸铁形貌是由片状和颗粒状混合而成。

[0034] 将制备的正磷酸铁合成的磷酸铁锂材料,做粉体材料压实并绘制压实曲线,结果如图2所示,10Mpa对应的压实 $> 2.4\text{g/cc}$ 。

[0035] 将制备正磷酸铁合成的磷酸铁锂材料,在扣式锂离子电池中进行电化学循环性能测试。结果如图3所示,从图中可以看出,本发明制备的正磷酸铁合成为磷酸铁锂材料0.2C首周充电容量164.3mAh/g,首周放电容量160.6mAh/g,首效为97.7%,而且1C放电容量达到150.8mAh/g。

[0036] 实施例2

[0037] 一种高容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法,包括以下步骤:

[0038] S1、在硫酸储槽中将硫酸缓慢加入去离子水中并不断搅拌分散,配制成浓度为70%的硫酸溶液待用。以配制硫酸溶液同样的方式,在磷酸储槽中将磷酸配制成浓度为80%的磷酸溶液并不断搅拌分散,待用。以配制硫酸溶液同样的方式,在双氧水储槽中将双氧水配制成浓度为10%的双氧水溶液并不断搅拌分散,待用。

[0039] S2、以铁块为铁源,称量铁源加入到反应釜中,再加入铁源两倍质量的去离子水并以30Hz搅拌速率快速搅拌,并开始升温至90℃时,从反应釜进料口缓慢加入S1配制好的硫酸溶液,硫酸溶液添加结束后持续搅拌,并加入络合剂巯基乙酸,待反应釜中铁源完全溶解,并控制其 $\text{pH} \leq 3.0$,形成硫酸亚铁溶液。

[0040] S3、对步骤S2所得的硫酸亚铁溶液进行除杂过程,使杂质元素含量 $\leq 0.005\%$;其中,杂质元素包括钙、镁、钾、钠、铜、锌、镍、锰、钛、铬、铅元素。

[0041] S4、在步骤S2反应釜的硫酸亚铁溶液中以400L/h的流量加入S1配制好的磷酸溶液2h,磷酸溶液添加结束后持续搅拌6h,再加入纯碱或氨,并控制其温度为55℃,pH为3.5。

[0042] S5、在步骤S4的反应釜中添加模板剂片层石墨烯,同时先以140L/h的流量加入S1配制好的双氧水溶液50min,并控制其温度为55℃,pH为4,以10Hz搅拌速率搅拌2h,再以240L/h的流量加入S1配制好的双氧水溶液50min,并控制其温度为55℃,pH为5,以40Hz搅拌速率搅拌1h,双氧水溶液全部添加结束后温度保持在50℃,控制pH为3,持续搅拌6h反应结束后。将所得产物转移至陈化槽中,温度保持在90℃,陈化时间6h,搅拌速率为15Hz,待陈化结束后抽出产物进行过滤、洗涤、干燥。

[0043] S6、将S5干燥后所得产物进行800℃,8h的煅烧,即得到片状与颗粒状复合结构正磷酸铁。

[0044] 实施例3

[0045] 一种大容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法,包括以下步骤:

[0046] S1、在硫酸储槽中将硫酸缓慢加入去离子水中并不断搅拌分散,配制成浓度为65%的硫酸溶液待用。以配制硫酸溶液同样的方式,在磷酸储槽中将磷酸配制成浓度为75%的磷酸溶液并不断搅拌分散,待用。以配制硫酸溶液同样的方式,在双氧水储槽中将双氧水配制成浓度为8%的双氧水溶液并不断搅拌分散,待用。

[0047] S2、以铁边角废料为铁源,称量铁源加入到反应釜中,再加入铁源两倍质量的去离子水并以25Hz搅拌速率快速搅拌,并开始升温至75℃时,从反应釜进料口缓慢加入S1配制好的硫酸溶液,硫酸溶液添加结束后持续搅拌,并加入络合剂硫脲,待反应釜中铁源完全溶解,并控制其 $\text{pH} \leq 3.0$,形成硫酸亚铁溶液。

[0048] S3、对步骤S2所得的硫酸亚铁溶液进行除杂过程,使杂质元素含量 $\leq 0.005\%$;其中,杂质元素包括钙、镁、钾、钠、铜、锌、镍、锰、钛、铬、铅元素。

[0049] S4、在步骤S2反应釜的硫酸亚铁溶液中以300L/h的流量加入S1配制好的磷酸溶液2h,磷酸溶液添加结束后持续搅拌6h,再加入纯碱或氨,并控制其温度为50℃,pH为3.0。

[0050] S5、在步骤S4的反应釜中添加模板剂球形石墨,同时先以120L/h的流量加入S1配制好的双氧水溶液50min,并控制其温度为45℃,pH为3.5,以10Hz搅拌速率搅拌2h,再以220L/h的流量加入S1配制好的双氧水溶液50min,并控制其温度为50℃,pH为4,以40Hz搅拌速率搅拌1h,双氧水溶液全部添加结束后温度保持在35℃,控制pH为2.5,持续搅拌5h反应结束后。将所得产物转移至陈化槽中,温度保持在90℃,陈化时间4h,搅拌速率为10Hz,待陈化结束后抽出产物进行过滤、洗涤、干燥。

[0051] S6、将S5干燥后所得产物进行650℃,7h的煅烧,即得到片状与颗粒状复合结构正磷酸铁。

[0052] 实施例4

[0053] 一种大容量高压实磷酸铁锂用复合结构正磷酸铁的制备方法,包括以下步骤:

[0054] S1、在硫酸储槽中将硫酸缓慢加入去离子水中并不断搅拌分散,配制成浓度为65%的硫酸溶液待用。以配制硫酸溶液同样的方式,在磷酸储槽中将磷酸配制成浓度为70%的磷酸溶液并不断搅拌分散,待用。以配制硫酸溶液同样的方式,在双氧水储槽中将双氧水配制成浓度为9%的双氧水溶液并不断搅拌分散,待用。

[0055] S2、以铁片和铁丝为铁源,称量铁源加入到反应釜中,再加入铁源两倍质量的去离子水并以30Hz搅拌速率快速搅拌,并开始升温至80℃时,从反应釜进料口缓慢加入S1配制好的硫酸溶液,硫酸溶液添加结束后持续搅拌,并加入络合剂巯基乙胺,待反应釜中铁源完

全溶解,并控制其 $\text{pH} \leq 3.0$,形成硫酸亚铁溶液。

[0056] S3、对步骤S2所得的硫酸亚铁溶液进行除杂过程,使杂质元素含量 $\leq 0.005\%$;其中,杂质元素包括钙、镁、钾、钠、铜、锌、镍、锰、钛、铬、铅元素。

[0057] S4、在步骤S2反应釜的硫酸亚铁溶液中以350L/h的流量加入S1配制好的磷酸溶液2h,磷酸溶液添加结束后持续搅拌5h,再加入纯碱或氨,并控制其温度为 50°C , pH 为3.0。

[0058] S5、在步骤S4的反应釜中添加模板剂球形树脂,同时先以130L/h的流量加入S1配制好的双氧水溶液50min,并控制其温度为 55°C , pH 为3.5,以10Hz搅拌速率搅拌2h,再以240L/h的流量加入S1配制好的双氧水溶液50min,并控制其温度为 50°C , pH 为4.5,以40Hz搅拌速率搅拌1h,双氧水溶液全部添加结束后温度保持在 45°C ,控制 pH 为2.5,持续搅拌4.5h反应结束后。将所得产物转移至陈化槽中,温度保持在 85°C ,陈化时间5.5h,搅拌速率为15Hz,待陈化结束后抽出产物进行过滤、洗涤、干燥。

[0059] S6、将S5干燥后所得产物进行 750°C ,6h的煅烧,即得到片状与颗粒状复合结构正磷酸铁。

[0060] 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。

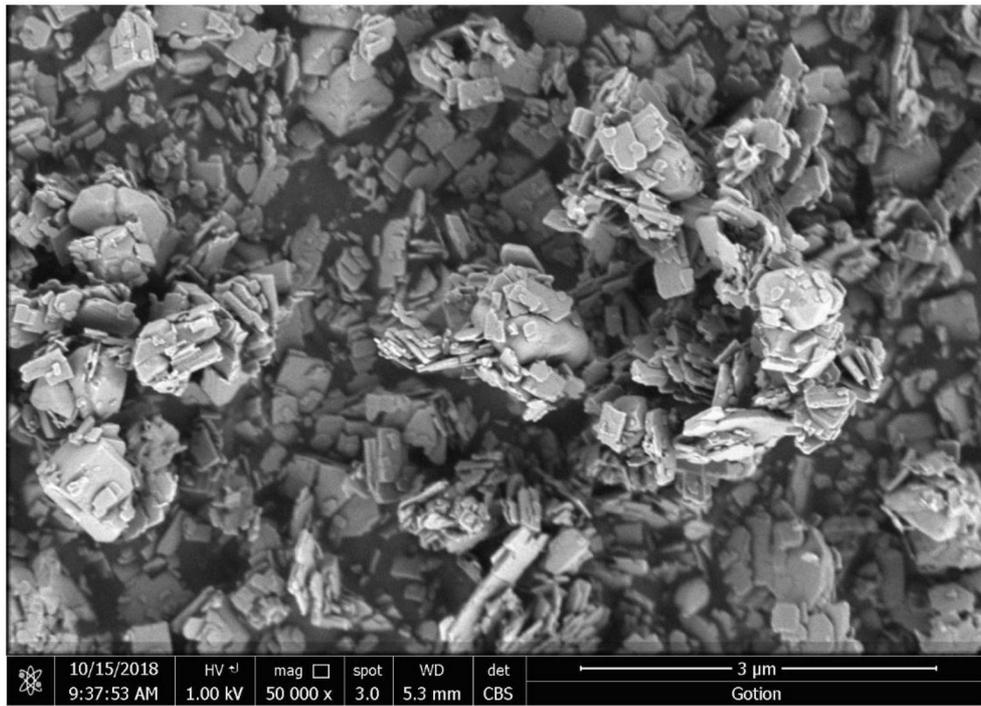


图1

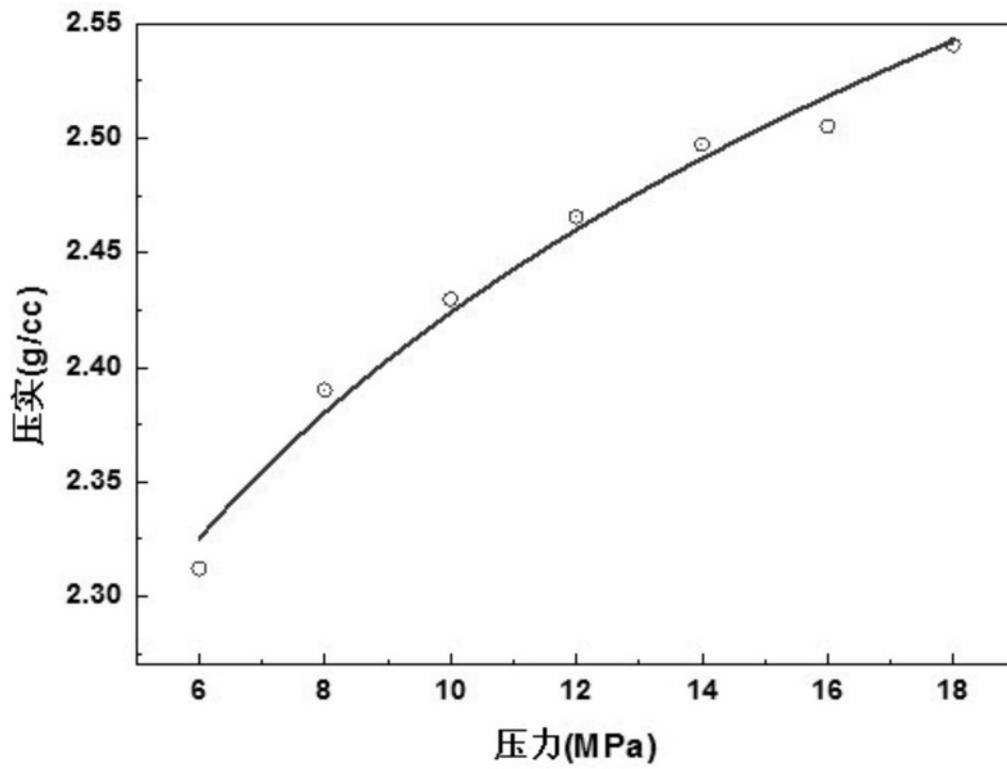


图2

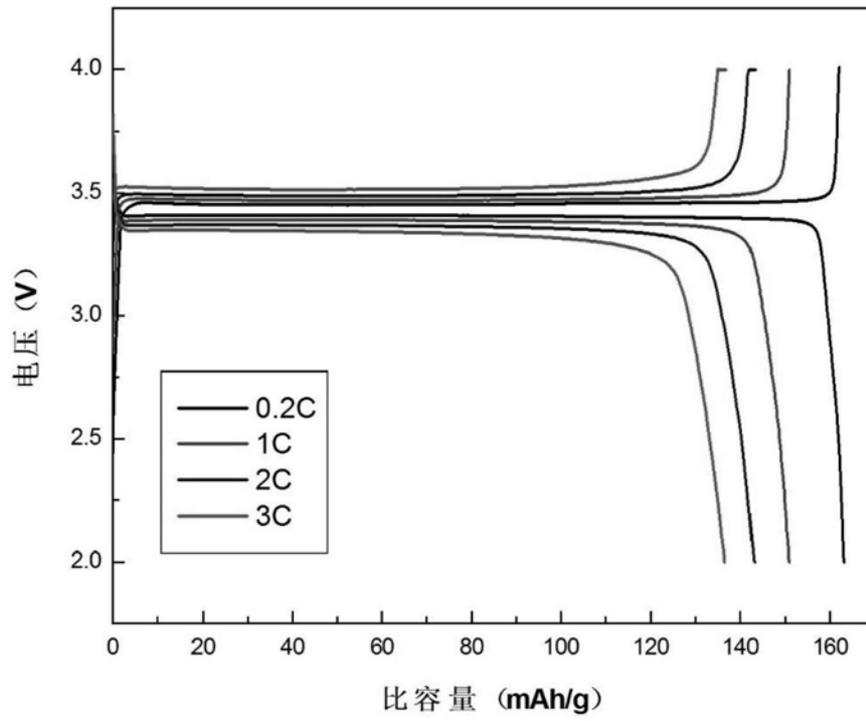


图3