



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115241462 A

(43) 申请公布日 2022.10.25

(21) 申请号 202211169320.0

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.09.26

(66) 本国优先权数据

202211100541.2 2022.09.08 CN

(71) 申请人 河北省科学院能源研究所

地址 050081 河北省石家庄市友谊南大街
46号

(72) 发明人 何蕊 魏爱佳 白薛 刘振法

张利辉 李晓辉

(74) 专利代理机构 河北国维致远知识产权代理

有限公司 13137

专利代理师 任青

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

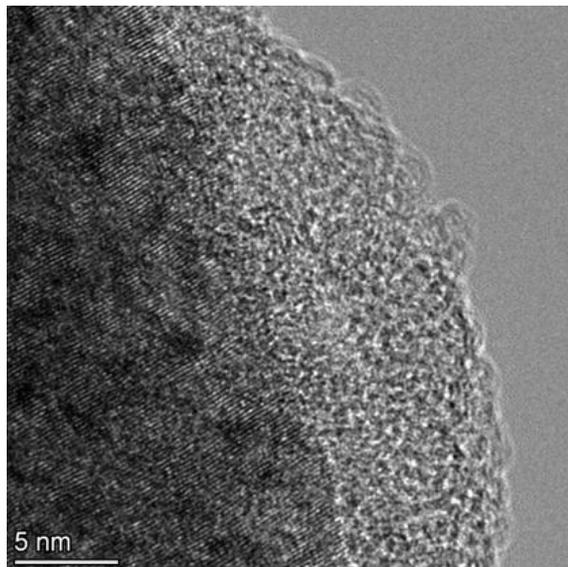
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于电池材料技术领域,具体涉及一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料及其制备方法和应用。该制备方法首先将铁盐、锂盐、磷酸盐和高分子有机聚合物在溶剂中混合,然后依次按特定升温速度升温至不同温度进行反应,反应完成后在酸性水溶液中与十六烷基三甲基卤化铵、可溶性铁盐低温反应2~4h,固液分离,即得。该方法制得的磷酸铁锂正极材料由含有卤素离子的聚合物包覆,并具有由碳形成的三维网状结构,与纯磷酸铁锂相比,电子传导率显著提升,低温性能得到大大改善,而体积和质量比能量并无明显变化。以其作为正极材料来制备锂离子动力电池,能够提升锂离子动力电池的电化学性能、低温性能并降低电池生产成本。



1. 一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

S1、将铁盐、锂盐、磷酸盐和分子有机聚合物在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥、研磨,以5~15°C/min的升温速率升温至80~200°C反应2~4h,再以3~7°C的升温速率升温至300~450°C反应1~3h,然后以5~10°C的升温速率升温至600~750°C反应5~10h,反应完成后,自然降温;所述铁盐、锂盐、磷酸盐中铁元素、锂元素和磷元素的摩尔比为1:0.95~1.05:0.95~1.05,所述分子有机聚合物的质量为所述铁盐、锂盐和磷酸盐总质量的1%~8%;

S2、将吡咯分散于酸性水溶液中,加入S1所得产物和十六烷基三甲基卤化铵,混合均匀后,缓慢加入水溶性铁盐,于0~5°C反应2~4h后固液分离,将所得固体于300~400°C煅烧2~4h,得到所述磷酸铁锂正极材料。

2. 根据权利要求1所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述分子有机聚合物选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲基纤维素、阿拉伯胶、明胶、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚糖醇、可溶性淀粉、聚乙烯吡咯烷酮、酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、呋喃树脂、聚丙烯酸树脂、聚偏氟乙烯、聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸酯中的至少一种;和/或

所述锂盐选自碳酸锂、硝酸锂、硫酸锂、醋酸锂和磷酸锂中的至少一种;和/或

所述铁盐选自磷酸铁、草酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁、硫酸铁和硫酸亚铁中的至少一种;和/或

所述磷酸盐选自磷酸铁、磷酸亚铁、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸钠中的至少一种;和/或

所述十六烷基三甲基卤化铵为十六烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基氯化铵。

3. 根据权利要求2所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述分子有机聚合物为甲基纤维素、明胶和聚乙二醇的组合,乙基纤维素和聚丙烯酰胺的组合,羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉的组合,羟丙基纤维素、聚糖醇和聚乙烯吡咯烷酮的组合,羟丙甲基纤维素和聚偏氟乙烯的组合,阿拉伯胶、酚醛树脂和聚氯乙烯的组合,环氧树脂和聚甲基丙烯酸酯的组合等,羟丙甲基纤维素和呋喃树脂的组合,或单独使用脲醛树脂或聚丙烯酸树脂;和/或

所述锂盐选自碳酸锂、醋酸锂和磷酸锂中的至少一种;和/或

所述磷酸盐选自磷酸铁、磷酸亚铁或磷酸钠中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述分子有机聚合物为甲基纤维素、明胶和聚乙二醇的组合或乙基纤维素和聚丙烯酰胺的组合;和/或

所述锂盐为碳酸锂与磷酸锂的组合或醋酸锂与磷酸锂的组合。

5. 根据权利要求1所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,S2中所述吡咯的质量为S1所得产物质量的3%~5%,所述吡咯与所述十六烷基三甲基卤化铵的摩尔比为1:0.05~0.15。

6. 根据权利要求1所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述酸性水溶液中氢离子浓度为0.8~1.5M。

7. 根据权利要求1所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述

水溶性铁盐选自氯化铁,溴化铁,硫酸铁,硝酸铁,高氯酸铁中的至少一种,所述铁盐中的铁离子与所述吡咯的摩尔比为0.01~0.05:1。

8.根据权利要求1~7任一项所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,S2还包括用水或乙醇水溶液清洗固液分离所得固体产物。

9.一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其特征在于,所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料是由权利要求1~8任一项所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法制备而成。

10.权利要求9所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料在制备锂离子电池中的应用。

一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料及其制备方法和应用

[0001] 本申请要求2022年09月08日提交的中国专利申请202211100541.2的优先权,在此通过参考将其全部内容并入本文。

技术领域

[0002] 本发明属于电池材料技术领域,具体涉及一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0003] 正极材料是锂离子电池最为关键的原材料,在锂离子电池中总成本比例最高,是提升电池能量密度和降低电池生产成本的主要瓶颈所在。目前,全球主流的锂电池正极材料包括钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂与三元材料(NCM镍钴锰)等四种。其中钴酸锂安全性差,且钴是稀有的有色金属,成本较高,这也是制约三元材料发展的原因之一。而锰酸锂电池寿命较短。磷酸铁锂虽然未使用稀有的有色金属,寿命也比锰酸锂大大延长,且具有比容量高、工作电压稳定、成本低及环境友好等优点,但能量密度低,并且在低温环境下电极界面处的阻抗增加和离子扩散速率降低等原因使其低温性能不佳。

[0004] 目前,掺杂或表面包覆导电剂是提高磷酸铁锂电导率的主要方法,导电剂可以有效促进电子的传输,降低电极材料间的接触电阻,从而提高低温下离子进出磷酸铁锂的扩散速率,改善磷酸铁锂材料的电化学性能。碳是掺杂和包覆是研究较多的,技术也较为成熟。但碳是质量密度较低的非活性物质,其掺杂或包覆都会降低磷酸铁锂材料的振实密度,进而降低体积和质量比能量。

发明内容

[0005] 针对以上技术问题,本发明提供一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料及其制备方法和应用。本发明提供的磷酸铁锂正极材料与纯磷酸铁锂相比,电子传导率大幅度提高且不会降低材料的体积和质量比能量。

[0006] 为达到上述发明目的,本发明实施例采用了如下技术方案:

本发明第一方面提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

S1、将铁盐、锂盐、磷酸盐和高分子有机聚合物在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥、研磨,以5~15°C/min的升温速率升温至80~200°C反应2~4h,再以3~7°C的升温速率升温至300~450°C反应1~3h,然后以5~10°C的升温速率升温至600~750°C反应5~10h,反应完成后,自然降温;所述铁盐、锂盐、磷酸盐中铁元素、锂元素和磷元素的摩尔比为1:0.95~1.05:0.95~1.05,所述高分子有机聚合物的质量为所述铁盐、锂盐和磷酸盐总质量的1%~8%;

S2、将吡咯分散于酸性水溶液中,加入S1所得产物和十六烷基三甲基卤化铵,混合均匀后,缓慢加入水溶性铁盐,于0~5°C反应2~4h后固液分离,将所得固体于300~400°C煅烧

2~4h,得到所述磷酸铁锂正极材料;所述十六烷基三甲基卤化铵为十六烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基氯化铵。

[0007] 本发明的制备方法首先在相对较低的温度下进行反应,使铁盐、磷盐、锂盐和高分子有机聚合物形成混合均匀的前驱体,进而通过后续的两步高温反应,在铁元素、磷元素和锂元素反应生成磷酸铁锂的过程中,高分子有机聚合物碳化形成三维网状结构,磷酸铁锂分子均匀分布于其三维网状结构的孔洞之中。

[0008] S2的反应过程使S1所得产物的表面原位生成含有溴或氯元素的聚吡咯包覆层。一方面,聚吡咯本身属于一种导电聚合物,能够有效提高磷酸铁锂的导电性,另一方面,十六烷基三甲基卤化铵在S2中既提高了聚吡咯包覆的均匀性,又使该聚吡咯包覆层并非物理包覆于磷酸铁锂表面,而是与磷酸铁锂中的三维网状结构形成连接,从而进一步地降低电极界面处的阻抗并提高离子扩散速率。并且,聚吡咯具有一定的理论比容量,十六烷基三甲基卤化铵向聚吡咯包覆层中带入的溴元素和氯元素使其比容量进一步提高,进而弥补了现有技术中碳掺杂和碳包覆带来的体积和质量比能量降低的缺陷。

[0009] 结合第一方面,所述高分子有机聚合物选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲基纤维素、阿拉伯胶、明胶、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚糖醇、可溶性淀粉、聚乙烯吡咯烷酮、酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、呋喃树脂、聚丙烯酸树脂、聚偏氟乙烯、聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸酯中的至少一种。

[0010] 示例性的,所述高分子有机聚合物为甲基纤维素、明胶和聚乙二醇的组合,乙基纤维素和聚丙烯酰胺的组合,羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉的组合,羟丙基纤维素、聚糖醇和聚乙烯吡咯烷酮的组合,羟丙甲基纤维素和聚偏氟乙烯的组合,阿拉伯胶、酚醛树脂和聚氯乙烯的组合,环氧树脂和聚甲基丙烯酸酯的组合等,羟丙甲基纤维素和呋喃树脂的组合,或单独使用脲醛树脂或聚丙烯酸树脂。其中优选组合为甲基纤维素、明胶和聚乙二醇的组合以及乙基纤维素和聚丙烯酰胺的组合。

[0011] 结合第一方面,所述锂盐选自碳酸锂、硝酸锂、硫酸锂、醋酸锂和磷酸锂中的至少一种。以上锂盐均为市售易得的锂盐,但由于硝酸锂、硫酸锂在生成磷酸铁锂过程中会产生氮氧化物、二氧化硫等有害气体,因此优选采用碳酸锂、醋酸锂和磷酸锂中的至少一种。可选地,锂盐为碳酸锂与磷酸锂的组合或醋酸锂与磷酸锂的组合。磷酸锂中的磷酸根可参与反应生成磷酸铁锂,而碳酸锂或醋酸锂中的碳原子则能够在S1的反应过程中参与三维网状结构的形成,使该三维网状结构更为均匀且碳原子在磷酸铁锂分子之间的分散程度更高,更有利于离子扩散。

[0012] 结合第一方面,所述铁盐选自磷酸铁、草酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁、硫酸铁和硫酸亚铁中的至少一种。上述铁盐可采用工艺副产物以降低成本,如采用生产钛白的副产物硫酸亚铁。

[0013] 结合第一方面,所述磷酸盐选自磷酸铁、磷酸亚铁、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸钠中的至少一种。由于磷酸二氢铵和磷酸氢二铵在制备磷酸铁锂的反应中会生成氨气,不利于环境保护,故优选采用磷酸铁、磷酸亚铁或磷酸钠中的至少一种。

[0014] 结合第一方面,S2中所述吡咯的质量为S1所得产物质量的3%~5%,所述吡咯与所述十六烷基三甲基卤化铵的摩尔比为1:0.05~0.15。吡咯的用量决定了由其形成的聚吡咯包覆层的厚度,用量过少则不易达到理想的降低阻抗、提高离子扩散速率的效果;由于聚吡咯

包覆层的结构相对疏松,吡咯用量过高则形成的包覆层厚度过厚,会降低所得磷酸铁锂正极材料的振实密度。吡咯与十六烷基三甲基卤化铵的摩尔比决定了卤族元素的掺杂量,直接影响聚吡咯包覆层的比容量,进而影响所得磷酸铁锂正极材料的比容量。在上述质量比和摩尔比的范围内,既能够显著提高磷酸铁锂正极材料的电学性能,又不会对其振实密度产生明显影响。

[0015] 结合第一方面,所述酸性水溶液中氢离子浓度为0.8~1.5M,可选地,酸性成分选自盐酸、硫酸、硝酸或磷酸。

[0016] 结合第一方面,所述水溶性铁盐选自氯化铁,溴化铁,硫酸铁,硝酸铁,高氯酸铁中的至少一种,所述铁盐中的铁离子与所述吡咯的摩尔比为0.01~0.05:1。

[0017] 结合第一方面,S2还包括用水或乙醇水溶液清洗固液分离所得固体产物,以去除未反应的物料以及S1中生成的未能参与形成三维网状结构的少量游离碳。

[0018] 本发明第二方面提供一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,所述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料是由上述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法制备而成。

[0019] 本发明第三方面提供上述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料在制备锂离子电池中的应用。上述聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料与纯碳酸铁锂相比,电子传导率显著提升,低温性能得到大大改善,而与此同时,其体积和质量比能量并无明显变化,以其作为正极材料来制备锂电子动力电池,能够提升锂电子动力电池的电化学性能、低温性能并降低电池生产成本,具有较高的实用价值和经济价值。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1所得聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的微观形貌(透射电镜图片)。

具体实施方式

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。

[0022] 本发明的聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料主要应用于锂离子电池。锂离子电池主要由正极材料、负极材料、隔膜、电解液等构成,其中正极材料占锂离子电池总成本比例最高。目前主流的锂电池正极材料中,钴酸锂安全性差,钴酸锂和三元材料中的钴愈发稀有而导致其成本逐年升高;锰酸锂和磷酸铁锂虽然未使用稀有的有色金属,但前者寿命较短,后者能量密度低,并且低温性能不佳。掺杂或表面包覆导电剂能够提高磷酸铁锂电导率,其中碳掺杂和碳包覆是研究较多且技术成熟的方法,但碳的质量密度较低,其掺杂或包覆都会降低磷酸铁锂材料的振实密度,进而降低体积和质量比能量。

[0023] 为了改善磷酸铁锂正极材料的电化学性能并同时不明显降低其振实密度,本发明实施例对现有的磷酸铁锂正极材料的制备方法进行了改进,提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括以下步骤:

S1、将铁盐、锂盐、磷酸盐和高分子有机聚合物在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥、研磨,以5~15°C/min的升温速率升温至80~200°C反应2~4h,再以3~7°C的升

温速率升温至300~450℃反应1~3h,然后以5~10℃的升温速率升温至600~750℃反应5~10h,反应完成后,自然降温;所述铁盐、锂盐、磷酸盐中铁元素、锂元素和磷元素的摩尔比为1:0.95~1.05:0.95~1.05,所述高分子有机聚合物的质量为所述铁盐、锂盐和磷酸盐总质量的1%~8%;

S2、将吡咯分散于酸性水溶液中,加入S1所得产物和十六烷基三甲基卤化铵,混合均匀后,缓慢(最后去掉)加入可溶性铁盐,于0~5℃反应2~4h后固液分离,将所得固体于300~400℃煅烧2~4h,得到所述磷酸铁锂正极材料;所述十六烷基三甲基卤化铵为十六烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基氯化铵。

[0024] 本申请实施例中,高分子有机聚合物可以采用甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲基纤维素、阿拉伯胶、明胶、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚糖醇、可溶性淀粉、聚乙烯吡咯烷酮、酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、呋喃树脂、聚丙烯酸树脂、聚偏氟乙烯、聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸酯中的至少一种;锂盐可选自碳酸锂、硝酸锂、硫酸锂、醋酸锂和磷酸锂中的至少一种;铁盐可选自磷酸铁、草酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁、硫酸铁和硫酸亚铁中的至少一种;磷酸盐可选自磷酸铁、磷酸亚铁、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵或磷酸钠中的至少一种。

[0025] 作为示例性说明,高分子有机聚合物可以使用甲基纤维素、明胶和聚乙二醇的组合,乙基纤维素和聚丙烯酰胺的组合,羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉的组合,羟丙基纤维素、聚糖醇和聚乙烯吡咯烷酮的组合,羟丙甲基纤维素和聚偏氟乙烯的组合,阿拉伯胶、酚醛树脂和聚氯乙烯的组合,环氧树脂和聚甲基丙烯酸酯的组合等,或单独使用羟丙甲基纤维素、环氧树脂、脲醛树脂、呋喃树脂或聚丙烯酸树脂;锂盐可选用碳酸锂与磷酸锂的组合或醋酸锂与磷酸锂的组合;铁盐可选用硫酸亚铁;磷酸盐可选用磷酸铁、磷酸亚铁或磷酸钠中的至少一种。

[0026] 为了同时兼顾降低阻抗、提高离子扩散速率的效果以及振实密度,本申请实施例中,S2中所述吡咯的质量为S1所得产物质量的3%~5%,所述吡咯与所述十六烷基三甲基卤化铵的摩尔比为1:0.05~0.15。

[0027] S1和S2中还可能残留未反应的物料,S1中生成的碳会有极少量未能参与形成三维网状结构而游离于反应系统,本申请实施例中S2还包括用水或乙醇水溶液清洗固液分离所得固体产物。

[0028] 下面分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。

[0029] 实施例1

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将硫酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁(摩尔比为1:1:1:4)以及羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以10℃/min的升温速率升温至140℃并在140℃条件下反应3h,再以5℃的升温速率升温至375℃并在375℃条件下反应2h,然后以7℃的升温速率升温至675℃并在675℃条件下反应7.5h,反应完成后,自然降温;羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉总质量为硫酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁总质量的4.5%;

S2、将0.80g吡咯分散于30倍重量的1M盐酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.43g十六烷基三甲基溴化铵,混合均匀后,缓慢加入71.5mg硫酸铁,于3℃反应3h后固液分

离,用水清洗固液分离所得固体产物,干燥,于355℃煅烧3h,即得。

[0030] 所得聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料的微观形貌如图1所示。

[0031] 实施例2

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将磷酸铁、醋酸锂、磷酸锂、磷酸亚铁(摩尔比为1:1:1:1)以及甲基纤维素、明胶和聚乙二醇在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以10℃/min的升温速率升温至140℃并在140℃条件下反应3h,再以5℃的升温速率升温至375℃并在375℃条件下反应2h,然后以7℃的升温速率升温至675℃并在675℃条件下反应7.5h,反应完成后,自然降温;甲基纤维素、明胶和聚乙二醇总质量为磷酸铁、醋酸锂、磷酸锂、磷酸亚铁总质量的5%;

S2、将0.80g吡咯分散于30倍重量的1M盐酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.38g十六烷基三甲基氯化铵,混合均匀后,缓慢加入126.7mg高氯酸铁,于3℃反应3h后固液分离,用水清洗固液分离所得固体产物,干燥,于355℃煅烧3h,即得。

[0032] 实施例3

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将草酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸钠(摩尔比为5:1:1:4)以及乙基纤维素和聚丙烯酰胺在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以10℃/min的升温速率升温至150℃并在150℃条件下反应3h,再以6℃的升温速率升温至365℃并在365℃条件下反应2h,然后以8℃的升温速率升温至665℃并在665℃条件下反应8h,反应完成后,自然降温;乙基纤维素和聚丙烯酰胺总质量为草酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸钠总质量的4%;

S2、将0.70g吡咯分散于30倍重量的1M硝酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.33g十六烷基三甲基氯化铵,混合均匀后,缓慢加入62.6mg硫酸铁,于3℃反应3.5h后固液分离,用30%v/v乙醇水溶液清洗固液分离所得固体产物,干燥,于355℃煅烧3h,即得。

[0033] 实施例4

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将氯化铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁(摩尔比为1:1:1:4)以及羟丙基纤维素、聚糖醇和聚乙烯吡咯烷酮在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以8℃/min的升温速率升温至130℃并在130℃条件下反应3h,再以4℃的升温速率升温至385℃并在385℃条件下反应2h,然后以6℃的升温速率升温至685℃并在685℃条件下反应7h,反应完成后,自然降温;羟丙基纤维素、聚糖醇和聚乙烯吡咯烷酮总质量为氯化铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁总质量的5.5%;

S2、将0.75g吡咯分散于30倍重量的1M硝酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.24g十六烷基三甲基溴化铵,混合均匀后,缓慢加入132.2mg溴化铁,于3℃反应3.5h后固液分离,用70%v/v乙醇水溶液清洗固液分离所得固体产物,干燥,于365℃煅烧3h,即得。

[0034] 实施例5

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将氯化亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸钠(摩尔比为5:1:1:4)以及羟丙基纤维素和聚偏氟乙烯在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以7℃/min的升温速率升温至160℃并在160℃条件下反应2.5h,再以7℃的升温速率升温至395℃并在395

℃条件下反应1.5h,然后以9℃的升温速率升温至695℃并在695℃条件下反应6.5h,反应完成后,自然降温;羟丙甲基纤维素和聚偏氟乙烯总质量为氯化亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸钠总质量的6%;

S2、将0.85g吡咯分散于30倍重量的0.6M硫酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.37g十六烷基三甲基溴化铵,混合均匀后,缓慢加入149.8mg溴化铁,于3℃反应2.5h后固液分离,用水清洗固液分离所得固体产物,干燥,于345℃煅烧3h,即得。

[0035] 实施例6

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将硫酸铁、醋酸锂、磷酸锂、磷酸铁(摩尔比为1:2:2:6)以及阿拉伯胶、酚醛树脂和聚氯乙烯在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以11℃/min的升温速率升温至120℃并在120℃条件下反应3.5h,再以3℃的升温速率升温至355℃并在355℃条件下反应2.5h,然后以6℃的升温速率升温至655℃并在655℃条件下反应8.5h,反应完成后,自然降温;阿拉伯胶、酚醛树脂和聚氯乙烯总质量为硫酸铁、醋酸锂、磷酸锂、磷酸铁总质量的3.5%;

S2、将0.9g吡咯分散于30倍重量的0.7M硫酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.56g十六烷基三甲基氯化铵,混合均匀后,缓慢加入43.5mg氯化铁,于3℃反应3.5h后固液分离,用70%v/v乙醇水溶液清洗固液分离所得固体产物,干燥,于335℃煅烧3.5h,即得。

[0036] 实施例7

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将磷酸铁、醋酸锂、磷酸锂、磷酸亚铁(摩尔比为1:1:1:1)以及环氧树脂和聚甲基丙烯酸酯在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以13℃/min的升温速率升温至110℃并在110℃条件下反应3.5h,再以6℃的升温速率升温至345℃并在345℃条件下反应3h,然后以8℃的升温速率升温至645℃并在645℃条件下反应9h,反应完成后,自然降温;环氧树脂和聚甲基丙烯酸酯总质量为磷酸铁、醋酸锂、磷酸锂、磷酸亚铁总质量的3%;

S2、将0.95g吡咯分散于30倍重量的0.4M磷酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.72g十六烷基三甲基溴化铵,混合均匀后,缓慢加入68.5mg硝酸铁,于3℃反应2.5h后固液分离,用50%v/v乙醇水溶液清洗固液分离所得固体产物,干燥,于365℃煅烧3.5h,即得。

[0037] 实施例8

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将硫酸亚铁、醋酸锂、磷酸锂、磷酸钠(摩尔比为4:1:1:3)以及羟丙甲基纤维素和呋喃树脂在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以12℃/min的升温速率升温至180℃并在180℃条件下反应2h,再以4℃的升温速率升温至405℃并在405℃条件下反应1h,然后以6℃的升温速率升温至705℃并在705℃条件下反应6h,反应完成后,自然降温;羟丙甲基纤维素和呋喃树脂总质量为硫酸亚铁、醋酸锂、磷酸锂、磷酸钠总质量的7%;

S2、将0.65g吡咯分散于30倍重量的0.8M盐酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.34g十六烷基三甲基氯化铵,混合均匀后,缓慢加入68.6mg高氯酸铁,于3℃反应2.5h后固液分离,用水清洗固液分离所得固体产物,干燥,于345℃煅烧3.5h,即得。

[0038] 实施例9

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将氯化亚铁、醋酸锂、磷酸亚铁、磷酸钠(摩尔比为1:4:1:2)以及脲醛树脂在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以5°C/min的升温速率升温至90°C并在90°C条件下反应4h,再以7°C的升温速率升温至325°C并在325°C条件下反应3h,然后以10°C的升温速率升温至625°C并在625°C条件下反应10h,反应完成后,自然降温;脲醛树脂的质量为氯化亚铁、醋酸锂、磷酸亚铁、磷酸钠总质量的1%;

S2、将0.6g吡咯分散于30倍重量的0.5M磷酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.16g十六烷基三甲基溴化铵,混合均匀后,缓慢加入108.2mg硝酸铁,于3°C反应2h后固液分离,用40%v/v乙醇水溶液清洗固液分离所得固体产物,干燥,于375°C煅烧2h,即得。

[0039] 实施例10

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将草酸亚铁、磷酸锂、磷酸铁(摩尔比为1:1:2)以及聚丙烯酸树脂在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以15°C/min的升温速率升温至190°C并在190°C条件下反应2h,再以3°C的升温速率升温至425°C并在425°C条件下反应1h,然后以5°C的升温速率升温至725°C并在725°C条件下反应5h,反应完成后,自然降温;聚丙烯酸树脂的质量为草酸亚铁、磷酸锂、磷酸铁总质量的8%;

S2、将1.00g吡咯分散于30倍重量的1.2M硝酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.72g十六烷基三甲基氯化铵,混合均匀后,缓慢加入24.2mg氯化铁,于3°C反应4h后固液分离,用水清洗固液分离所得固体产物,干燥,于325°C煅烧4h,即得。

[0040] 实施例11

本实施例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料在制备锂离子电池中的应用。

[0041] 以实施例1~10制得的聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料分别制成锂离子电池,负极材料均为碳负极材料。

[0042] 对所得锂离子电池的放电比容量、循环性能、锂离子迁移率进行检测,结果如表1所示:

表1 放电比容量、循环性能、锂离子迁移率检测结果(实施例)

磷酸铁锂正极材料来源	放电比容量(mAh/g)				循环性能/20°C 1C/300圈,容量保持率(%)	锂离子迁移率 (20°C)/cm ² S ⁻¹
	-20°C	0°C	20°C	40°C		
实施例 1	98	130	155	161	95.8	5.1×10 ⁻¹¹
实施例 2	101	135	158	165	97	8.5×10 ⁻¹¹
实施例 3	95	128	154	161	95	3.5×10 ⁻¹¹
实施例 4	90	121	150	158	93	1.5×10 ⁻¹¹
实施例 5	96	130	154	162	96	5.3×10 ⁻¹¹
实施例 6	102	137	158	165	97.2	8.7×10 ⁻¹¹
实施例 7	92	125	153	159	94.6	3.1×10 ⁻¹¹
实施例 8	93.5	130	155	158	95	3.4×10 ⁻¹¹
实施例 9	105	136	160	167	98	8.9×10 ⁻¹¹
实施例 10	101	134	156	163	96.5	5.5×10 ⁻¹¹

对比例1

本对比例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将硫酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁(摩尔比为1:1:1:4)以及羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以5℃的升温速率升温至375℃并在375℃条件下反应2h,再以7℃的升温速率升温至675℃并在675℃条件下反应7.5h,反应完成后,自然降温;羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉总质量为硫酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁总质量的8%;

S2、将0.80g吡咯分散于30倍重量的1M盐酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.43g十六烷基三甲基溴化铵,混合均匀后,缓慢加入71.5mg硫酸铁,于3℃反应3h后固液分离,用水清洗固液分离所得固体产物,干燥,于355℃煅烧3h,即得。

[0043] 对比例2

本对比例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将硫酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁(摩尔比为1:1:1:4)以及羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以10℃/min的升温速率升温至140℃并在140℃条件下反应3h,再以5℃的升温速率升温至375℃并在375℃条件下反应2h,然后以7℃的升温速率升温至675℃并在675℃条件下反应7.5h,反应完成后,自然降温;羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉总质量为硫酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁总质量的8%;

S2、将0.80g吡咯分散于30倍重量的1M盐酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.32g十二烷基磺酸钠,混合均匀后,缓慢加入71.5mg硫酸铁,于3℃反应3h后固液分离,用水清洗固液分离所得固体产物,干燥,于355℃煅烧3h,即得。

[0044] 对比例3

本对比例提供了一种聚合物包覆的磷酸铁锂正极材料,其制备方法为:

S1、将硫酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁(摩尔比为1:1:1:4)以及羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉在溶剂中混合均匀,固液分离后将所得固体干燥,研磨15min,以10℃/min的升温速率升温至140℃并在140℃条件下反应3h,再以5℃的升温速率升温至375℃并在375℃条件下反应2h,然后以7℃的升温速率升温至675℃并在675℃条件下反应7.5h,反应完成后,自然降温;羟乙基纤维素、聚乙烯醇和可溶性淀粉总质量为硫酸亚铁、碳酸锂、磷酸锂、磷酸铁总质量的8%;

S2、将0.80g吡咯分散于30倍重量的1M盐酸水溶液中,加入20g S1所得产物和0.42g十二烷基苯磺酸钠,混合均匀后,缓慢加入71.5mg硫酸铁,于3℃反应3h后固液分离,用水清洗固液分离所得固体产物,干燥,于355℃煅烧3h,即得。

[0045] 按实施例11的方法将对比例1~3所得正极材料分别制成锂离子电池,并对其进行放电比容量、循环性能、锂离子迁移率的检测,结果如表2所示:

表2 放电比容量、循环性能、锂离子迁移率检测结果(对比例)

磷酸铁锂正极材料来源	放电比容量(mAh/g)				循环性能/20℃	锂离子迁移率(20℃)/cm ² S ⁻¹
	-20℃	0℃	20℃	40℃	1C/300圈,容量保持率(%)	
对比例1	89	120	147	153	90	1.2×10 ⁻¹¹
对比例2	85	114	142	150	85	8.3×10 ⁻¹²
对比例3	86	117	145	151	88	9.4×10 ⁻¹²

由此可见,由对比例制得的磷酸铁锂正极材料制成的锂离子电池,其放电比容量、循环性能、锂离子迁移率均不及由实施例制得的磷酸铁锂正极材料制成的锂离子电池。

[0046] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

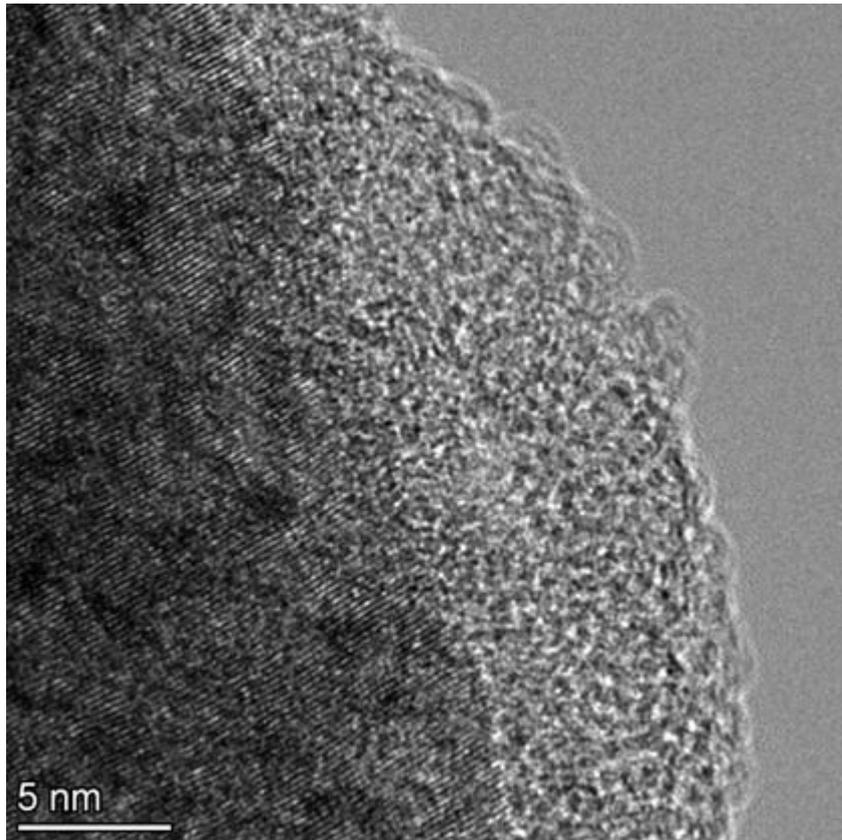


图1