



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104157873 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201410379369. 8

(22) 申请日 2014. 08. 04

(71) 申请人 北京万源工业有限公司

地址 100176 北京市大兴区北京经济技术开
发区锦绣街 6 号航天科技园

(72) 发明人 马锐 沈健民 岳鹏 庞瑞卿

曹炬 宗新林

(74) 专利代理机构 核工业专利中心 11007

代理人 程旭辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010. 01)

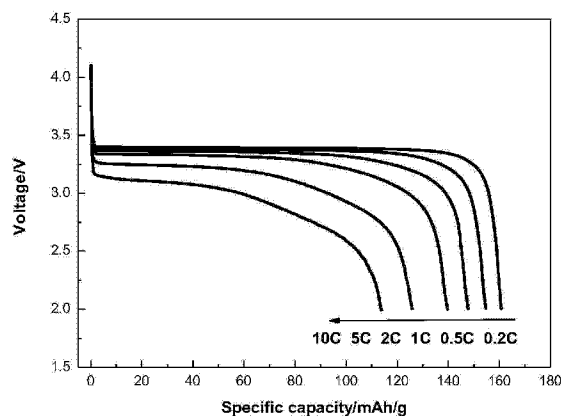
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法,包括将酚类化合物和醛类化合物配成溶液——将磷酸铁锂粉末加入溶液中——将溶液干燥、煅烧等步骤。本发明利用酚醛缩合的聚合反应在磷酸铁锂颗粒表面形成一层致密的包覆层,通过保护气氛煅烧得到了改性的磷酸铁锂。改性后的磷酸铁锂的导电性和测试的电化学性能得到了极大的提升,同时还具备了较高的振实密度。将本发明制备的改性磷酸铁锂组装成测试电池,以 0. 1C 倍率放电时可逆比容量可达到 164mAh/g ; 以 10C 倍率放电时可逆比容量可达到 110mAh/g 以上,同时材料的振实密度可达到 1. 45g/cm³。



1. 一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法,其特征在于包括以下步骤:

步骤 1,将酚类化合物和醛类化合物配成浓度为质量百分比浓度为 0.1-5%的溶液,其中酚类化合物和醛类化合物的摩尔比为 0.5-2:1;

步骤 2,将磷酸铁锂粉末加入步骤 1 配得的溶液中,并不断搅拌加热,控制其搅拌温度为 40-100℃,持续搅拌 2-48 小时,使酚和醛在磷酸铁锂表面发生聚合反应;磷酸铁锂粉末与酚醛化合物的总质量比为 1:0.01-0.1;磷酸铁锂粉末为未进行过碳包覆的纯相的磷酸铁锂;

步骤 3,将溶液干燥,并将所得产物在保护气氛下煅烧,煅烧的温度为 500-800℃,煅烧时间为 2-6 小时,得到了改性的磷酸铁锂。

2. 如权利要求 1 所述的一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法,其特征在于步骤 1 中的酚类化合物包括苯酚、间苯二酚、对苯二酚或邻苯二酚;醛类化合物包括甲醛或糠醛。

3. 如权利要求 1 所述的一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法,其特征在于步骤 2 中的磷酸铁锂粉末与溶液的反应容器为密闭容器。

4. 如权利要求 1 所述的一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法,其特征在于步骤 3 的溶液干燥为喷雾干燥或搅拌蒸干。

一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,具体涉及一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为最新一代的二次电池,由于其具备的开路电压高、能量密度高、循环性能优良、无污染以及无记忆效应等突出优点而在手机、相机和笔记本基本电脑等便携式电子设备中得到了广泛的应用。并且近年来锂离子电池已经在电动汽车、电动工具以及风光储能等方面逐步得到应用。

[0003] 正极材料作为锂离子电池的重要组成部分,是制约锂离子电池的容量和倍率性能的决定性因素,因此改善正极材料的是提高锂离子电池性能的关键。橄榄石形磷酸铁锂(LiFePO_4)自从被 Padhi 和 Goodenough 报道可以作为正极材料以来便引起了人们的广泛关注。由于制备磷酸铁锂的原材料资源丰富,价格低廉并且磷酸铁锂自身较高的比容量和优异的安全性,被认为是最具前景的动力型锂离子电池正极材料。

[0004] 但是磷酸铁锂的缺点同样明显,其离子和电子导电性较差,以致其充放电倍率性能不佳,这个缺点极大的限制了磷酸铁锂的应用。近些年来,对磷酸铁锂颗粒进行碳包覆被认为是改善其导电性和电化学性能的有效途径并且在产业化中得到了广泛的应用。碳或有机物的存在烧结时可以作为还原剂将三价铁还原或者抑制二价铁的氧化,还可以阻止磷酸铁锂颗粒之间的接触,阻碍颗粒的长大,同时碳包覆还可以阻止磷酸铁锂在充放电过程中的溶解。但是碳包覆也会带来一定的负面效果,比如降低了材料的振实密度,也降低了电池的能量密度。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了弥补现有技术的不足,提供一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法,以改进磷酸铁锂的导电性和电化学性能。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:一种利用聚合反应制备改性磷酸铁锂的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤 1,将酚类化合物和醛类化合物配成浓度为质量百分比浓度为 0.1-5% 的溶液,其中酚类化合物和醛类化合物的摩尔比为 0.5-2:1;

[0008] 步骤 2,将磷酸铁锂粉末加入步骤 1 配得的溶液中,并不断搅拌加热,控制其搅拌温度为 40-100℃,持续搅拌 2-48 小时,使酚和醛在磷酸铁锂表面发生聚合反应;磷酸铁锂粉末与酚醛化合物的总质量比为 1:0.01-0.1;磷酸铁锂粉末为未进行过碳包覆的纯相的磷酸铁锂;

[0009] 步骤 3,将溶液干燥,并将所得产物在保护气氛下煅烧,煅烧的温度为 500-800℃,煅烧时间为 2-6 小时,得到了改性的磷酸铁锂。

[0010] 所述步骤 1 中的酚类化合物包括苯酚、间苯二酚、对苯二酚或邻苯二酚;所述的醛

类化合物包括甲醛或糠醛。

[0011] 所述步骤 2 中的磷酸铁锂粉末与溶液的反应容器为密闭容器,以防止醛类溶液的挥发。

[0012] 所述步骤 3 的溶液干燥为喷雾干燥或搅拌蒸干。

[0013] 本发明利用酚醛缩合的聚合反应在磷酸铁锂颗粒表面形成一层致密的包覆层,通过保护气氛煅烧得到了改性的磷酸铁锂。改性后的磷酸铁锂的导电性和测试的电化学性能得到了极大的提升,同时还具备了较高的振实密度。将本发明制备的改性磷酸铁锂组装成测试电池,以 0.1C 倍率放电时可逆比容量可达到 164mAh/g;以 10C 倍率放电时可逆比容量可达到 110mAh/g 以上,同时材料的振实密度可达到 1.45g/cm³。

附图说明

[0014] 图 1 为实施例 1 制备的改性磷酸铁锂在不同倍率下的放电曲线比较。

[0015] 图 2 为实施例 2 制备的改性磷酸铁锂在不同倍率下的放电曲线比较。

具体实施方式

[0016] 下面结合附图和实施例对本发明进行进一步描述。

[0017] 实施例 1:

[0018] 称取 1.6g 间苯二酚溶解于 250mL 去离子水中,然后加入 3mL 质量分数为 37%的甲醛溶液,再加入 60g 磷酸铁锂,同时不断搅拌使其分散均匀。控制反应温度在 60℃,持续反应 6 小时后,将溶液搅拌蒸干。将干燥产物在保护气氛下 600℃煅烧 2 小时后便得到了最终产物。

[0019] 称取 0.45g 最终产物,分别加入 0.025g 导电炭黑和 0.025gPVDF 以及一定量的 N,N-二甲基吡咯烷酮制成浆料,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片。然后在手套箱中以金属锂片为对电极组装扣式电池进行电化学性能测试。

[0020] 图 1 为按实施例 1 所制备的电池在不同倍率下的放电曲线比较。由图可见材料具备了优异的电化学性能。在 0.2C 充放电时,比容量达到了 160mAh/g,而在 10C 放电时比容量可达到 110mAh/g 以上。

[0021] 实施例 2:

[0022] 称取 1.0g 苯酚溶解于 250mL 去离子水中,然后加入 0.77g 糠醛,再加入 60g 磷酸铁锂,同时不断搅拌使其分散均匀。控制反应温度在 80℃,持续反应 4 小时后,将溶液搅拌蒸干。将干燥产物在保护气氛下 500℃煅烧 2 小时后便得到了最终产物。

[0023] 称取 0.45g 最终产物,分别加入 0.025g 导电炭黑和 0.025gPVDF 以及一定量的 N,N-二甲基吡咯烷酮制成浆料,混合均匀后涂在铝箔上制成正极片。然后在手套箱中以金属锂片为对电极组装扣式电池进行电化学性能测试。

[0024] 图 2 为按实施例 2 所制备的电池在不同倍率下的放电曲线比较。由图可见材料具备了优异的电化学性能。在 0.1C 充放电时,比容量达到了 164mAh/g,而在 5C 放电时比容量可达到 130mAh/g 以上。

[0025] 实施例 3:

[0026] 称取 3.5g 对苯二酚溶解于 250mL 去离子水中,然后加入 2.5mL 甲醛溶液,再加入

60g 磷酸铁锂,同时不断搅拌使其分散均匀。控制反应温度在 40℃,持续反应 48 小时后,将溶液搅拌蒸干。将干燥产物在保护气氛下 800℃煅烧 2 小时后得到最终产物。

[0027] 实施例 4:

[0028] 称取 5.4g 邻苯二酚溶解于 250mL 去离子水中,然后加入 2.3g 糠醛,再加入 60g 磷酸铁锂,同时不断搅拌使其分散均匀。控制反应温度在 100℃,持续反应 2 小时后,将溶液搅拌蒸干。将干燥产物在保护气氛下 500℃煅烧 6 小时后得到最终产物。

[0029] 上面对本发明的实施例作了详细说明,上述实施方式仅为本发明的最优实施例,但是本发明并不限于上述实施例,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

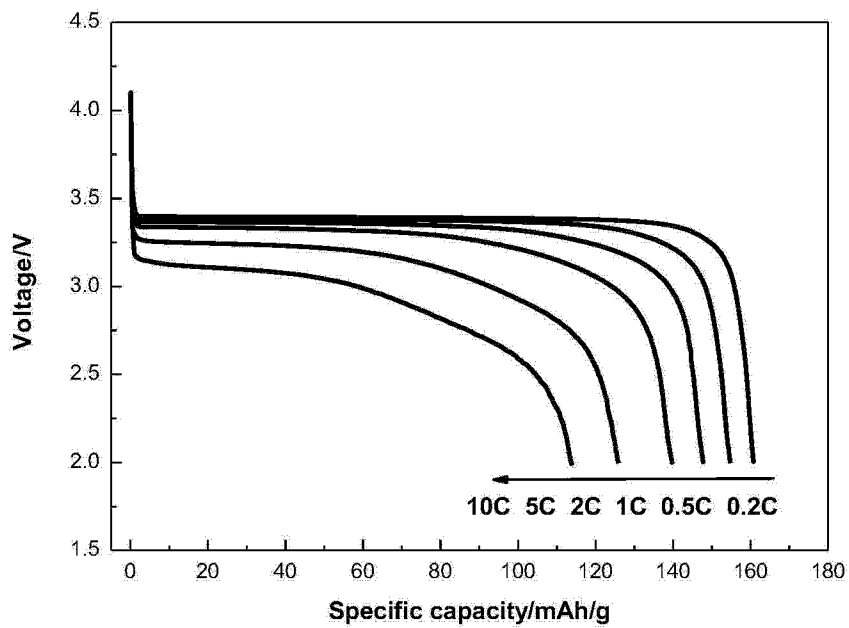


图 1

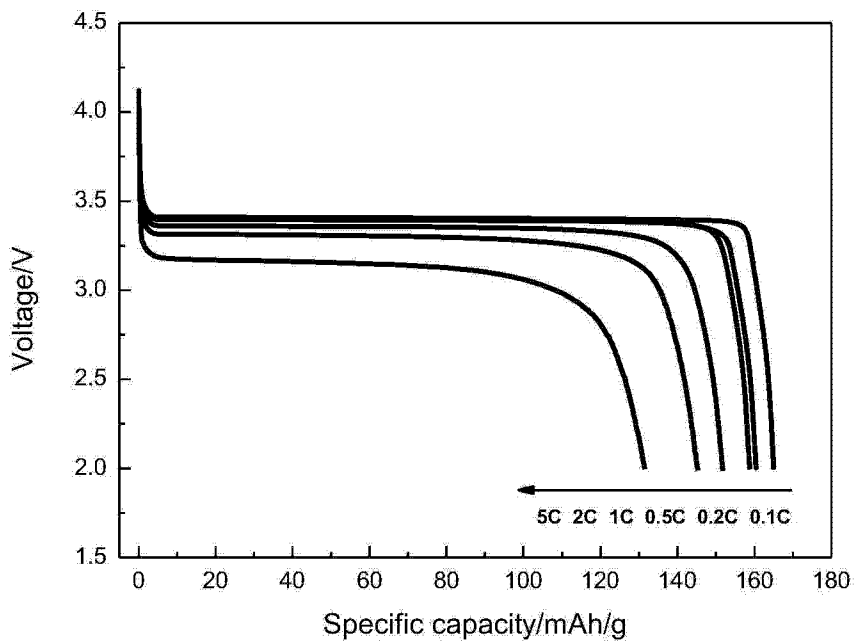


图 2