



(21) 申请号 201410363265. 8

(22) 申请日 2014. 07. 28

(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 秦波 马锐 沈健民 宗新林
曹炬

(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)

H01M 4/62(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

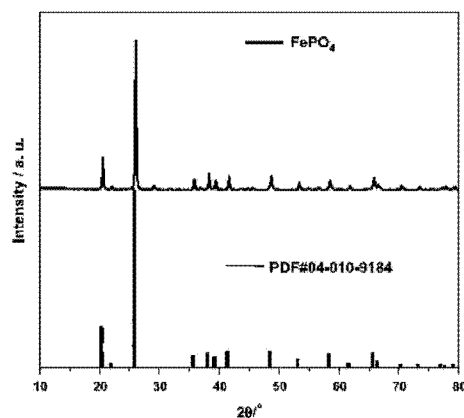
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料,碳源包覆在纳米级实心磷酸铁颗粒表面,颗粒之间通过石墨烯连接,形成纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料。本发明还公开了上述材料的制备方法。本发明工艺流程简单,成本低廉,同时采用硝酸根,克服了传统工艺 FeSO_4 原料中硫酸根难清洗干净, FeCl_3 原料中氯离子对设备具有腐蚀作用等缺点。本发明制备的磷酸铁锂正极材料振实密度高达 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$,体积比容量大,有利于制作正极材料浆料和电极片的涂覆,提高电极片的质量。



1. 一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料,其特征在于碳源包覆在纳米级实心磷酸铁颗粒表面,颗粒之间通过石墨烯连接,形成纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料。

2. 如权利要求1所述的一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料,其特征在于碳源厚度为1-50nm。

3. 如权利要求2所述的一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料,其特征在于碳源经烧结后的碳化层厚度为1-10nm。

4. 如权利要求1所述的一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料,其特征在于实心磷酸铁颗粒粒径为30-200nm。

5. 权利要求1所述的纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤1,在去离子水中,向反应釜加入氧化石墨烯悬浮液、硝酸铁、磷源、碳源,超声分散均匀,形成混合液,持续搅拌;氧化石墨烯悬浮液中氧化石墨烯的质量分数为1~3 mg/ml,氧化石墨烯悬浮液用量占去离子水的体积百分比为1.5~5%;硝酸铁和磷源的摩尔比为1:1~3,碳源占所述硝酸铁和所述磷源质量之和的1%~30%,氧化石墨烯量占所述硝酸铁和所述磷源质量之和的0.1%~10%;

步骤2,将浓氨水加入混合液中,调节混合液pH在2~5之间;

步骤3,将混合液在60~120℃下反应0.5~10h,形成浅黄色沉淀;

步骤4,在母液中搅拌0.1~12h条件下,晶体持续长大;

步骤5,反应产物冷却至室温,过滤,用去离子水或无水乙醇洗涤,50~120℃下真空干燥1~24h。干燥后制得最终产物。

6. 如权利要求5所述的一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于步骤1中的磷源包括 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 H_3PO_4 中的至少一种,碳源包括PVB、PVA、PEG、碳纳米管、纤维素、葡萄糖、蔗糖、冰糖、硬脂酸中的至少一种。

7. 如权利要求5所述的一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于步骤2中的混合液pH为3~4。

8. 如权利要求5所述的一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于步骤3中晶体析出温度为60~80℃,析出时间为3~6h。

9. 如权利要求5所述的一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于步骤4中搅拌时间优选2~5h。

10. 如权利要求5所述的一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于步骤5中干燥温度优选80~100℃。

一种纳米实心磷酸铁 - 碳源 - 石墨烯复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子二次电池正极材料的原料制备技术领域,具体涉及一种纳米实心磷酸铁 - 碳源 - 石墨烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池正极材料磷酸铁锂凭借环境相容性好,能量密度高、循环寿命长、高温性能和安全性能好等优点,在储能市场和电动市场具有很强的投资价值,像比亚迪等具有战略眼光的企业已经开始投资磷酸铁锂的下游产业,拥有采用磷酸铁锂正极材料的“铁电池”核心技术,并积累了丰富的产业经验。

[0003] 虽然磷酸铁锂具有很多的优点,但是由于磷酸铁锂正极材料自身的晶体结构特性,锂离子只能沿晶格的(010)单一方向进行嵌入和脱出。因此,磷酸铁锂材料的本征电子导电率(约为 10^{-9} S/cm)和离子迁移率(10^{-11} - 10^{-10} S/cm)都非常低,极大地限制了磷酸铁锂的应用领域。为了提升磷酸铁锂的导电性,充分发挥其容量和倍率性能,通常在颗粒表面包覆导电碳层和降低粒径至纳米量级。

[0004] 目前,磷酸铁工艺(原料之一为磷酸铁)凭借工艺流程简单,易于实现自动化,成本低廉、容量高、倍率好、环境友好,逐渐成为磷酸铁锂正极材料的主流生产工艺。最新的研究发现表明,原料磷酸铁的粒径尺寸、形貌、振实密度对磷酸铁锂的电化学性能和振实密度有重要影响。石墨烯是一种具有二维平面结构的碳纳米材料,这种特殊的单原子层结构使其具有优良的导电性和宽的电化学窗口。通过向磷酸铁原料引入石墨烯,可以大幅度提高磷酸铁颗粒之间的导电性,进而提高磷酸铁锂正极材料的电化学性能。

[0005] 专利CN102185147A公开了一种纳米磷酸铁空心球/石墨烯复合材料及其制备方法。其主要采用水热法在石墨烯表面生长纳米级别的磷酸铁空心球。虽然能够大幅度的提高磷酸铁锂的电化学性能,但原料六水合硫酸亚铁铵采用的是二价铁,需要增加二价铁到磷酸铁中三价铁的氧化工艺,生产成本大幅度提高,而且六水合硫酸亚铁铵采用的硫酸根在后续洗涤过程中很难去除,而硫酸根对磷酸铁锂的循环性能起到严重的破坏作用。此外,生长在石墨烯上的磷酸铁表面没有包覆物的限制,磷酸铁晶体很容易过度生长,导致磷酸铁无法达到纳米级别。还有一个主要问题是,该发明方法制备的磷酸铁是空心结构,会导致磷酸铁的振实密度大幅度降低,而以磷酸铁为骨架生成磷酸铁锂也是空心结构,其振实密度大幅度降低,导致体积比容量过低,而实际应用价值大大降低。

[0006] 如何通过磷酸铁表面包覆碳源,制备纳米级别的磷酸铁,同时通过将磷酸铁颗粒之间通过石墨烯连接,形成一种适用于动力电源的正极材料原料的新型纳米级实心磷酸铁 - 碳源 - 石墨烯复合材料,是本发明所要解决的问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于使用碳源包覆层包裹在磷酸铁纳米颗粒表面,颗粒之间通过石墨烯连接,通过此种设计可大幅度提高由该磷酸铁复合材料制备的磷酸铁锂正极材料的振

实密度和倍率性能。

[0008] 为了实现上述目的,本发明的技术方案为,一种纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料,碳源包覆在纳米级实心磷酸铁颗粒表面,颗粒之间通过石墨烯连接,形成纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料。

[0009] 所述碳源厚度为 1-50nm。

[0010] 所述碳源经烧结后的碳化层厚度为 1-10nm。

[0011] 所述的实心磷酸铁颗粒粒径为 30-200nm。

[0012] 所述纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0013] 步骤 1,在去离子水中,向反应釜加入氧化石墨烯悬浮液、硝酸铁、磷源、碳源,超声分散均匀,形成混合液,持续搅拌;氧化石墨烯悬浮液中氧化石墨烯的质量分数为 1~3 mg/ml,氧化石墨烯悬浮液用量占去离子水的体积百分比为 1.5~5%;硝酸铁和磷源的摩尔比为 1:1~3,碳源占所述硝酸铁和所述磷源质量之和的 1%~30%,氧化石墨烯量占所述硝酸铁和所述磷源质量之和的 0.1%~10%;

[0014] 步骤 2,将浓氨水加入混合液中,调节混合液 pH 在 2~5 之间;

[0015] 步骤 3,将混合液在 60~120°C 下反应 0.5~10h,形成浅黄色沉淀;

[0016] 步骤 4,在母液中搅拌 0.1~12h 条件下,晶体持续长大;

[0017] 步骤 5,反应产物冷却至室温,过滤,用去离子水或无水乙醇洗涤,50~120°C 下真空干燥 1~24h。干燥后制得最终产物。

[0018] 步骤 1 中的磷源包括 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 H_3PO_4 中的至少一种,碳源包括 PVB、PVA、PEG、碳纳米管、纤维素、葡萄糖、蔗糖、冰糖、硬脂酸中的至少一种。

[0019] 步骤 2 中的混合液 pH 优选 3~4。

[0020] 步骤 3 中晶体析出温度为 60~80°C,析出时间为 3~6h。

[0021] 步骤 4 中搅拌时间优选 2~5h。

[0022] 步骤 5 中干燥温度优选 80~100°C。

[0023] 本发明技术方案应用实施后,其有益效果将体现为:通过本发明方法制备的纳米实心磷酸铁-碳源-石墨烯复合材料,采用硝酸铁为原料,减少传统工艺中采用二价铁氧化成三价铁的氧化工艺,工艺流程简单,成本低廉,同时采用硝酸根,克服了传统工艺 FeSO_4 原料中硫酸根难清洗干净, FeCl_3 原料中氯离子对设备具有腐蚀作用等缺点。磷酸铁颗粒表面原位包覆碳源,颗粒之间通过石墨烯连接,在后续合成磷酸铁锂时,碳源经过烧结形成具有高导电性的碳化层包覆在磷酸铁锂的表面,大幅度提高磷酸铁锂颗粒本体电子的导电性,同时二维材料石墨烯凭借其极佳的导电性,又可大幅度提供磷酸铁锂颗粒之间电子的导电性,能够大大提高磷酸铁锂的电子导电能力。同时,由于磷酸铁被碳源包覆,阻碍磷酸铁颗粒长大,磷酸铁颗粒达到纳米级别,合成磷酸铁锂材料仍然为纳米级,有利于缩短 Li^+ 扩散的途径,提高锂离子的扩散速度。通过这些技术手段,可以大幅度提高磷酸铁锂材料的倍率性能,并且大幅度缩短磷酸铁合成工艺流程,降低磷酸铁生产成本,有利于大规模工业化。磷酸铁被碳源包覆,避免磷酸铁纳米颗粒在水溶液中团聚,无需使用表面活性剂,避免了表面活性剂的引入,导致磷酸铁制备的磷酸铁锂正极材料电化学性能的大幅度降低。此外,本发明制备的磷酸铁为实心,其制备磷酸铁锂正极材料振实密度高达 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$,体积比容量大,有利于制作正极材料浆料和电极片的涂覆,提高电极片的质量。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例 1 所得纳米实心磷酸铁 - 碳源 - 石墨烯复合材料的 XRD 图谱。

[0025] 图 2 为实施例 1 所得纳米实心磷酸铁 - 碳源 - 石墨烯复合材料的 TEM 图像和高分辨 TEM 图像。

[0026] 图 3 为实施例 1 所得纳米实心磷酸铁 / 碳 / 石墨烯复合正极材料的 XRD 图谱。

[0027] 图 4 为实施例 1 所得纳米实心磷酸铁 / 碳 / 石墨烯复合正极材料在常温下 0.2C 充电, 放电倍率分别为 0.2C、0.5C 和 1C 的充放电曲线。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例对本发明进行进一步描述。

[0029] 实施例 1

[0030] 将氧化石墨烯用去离子水超声分散 60min, 得到 1.5 mg/mL 的悬浮液。在 100mL 去离子水中, 分别加入 0.1mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、0.1mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、5g PVA 和 1mL 氧化石墨烯悬浮液。混合物在超声波中超声 8 分钟, 然后置于反应釜中。在反应釜中持续搅拌速度为 50 rad/min。浓氨水溶液逐滴加入该溶液, 调整混合液 PH 值为 3。反应温度保持在 60°C, 反应 36min, 形成浅黄色沉淀。该沉淀在母液中搅拌 30 分钟。然后, 过滤、用去离子水洗涤 6 次。在 120°C 真空干燥 4h。即得到纳米实心磷酸铁 / PVA / 石墨烯复合材料。

[0031] 本实施例制得的纳米实心磷酸铁 / PVA / 石墨烯复合材料, 从 XRD 图谱 (图 1) 可以看出, 共沉淀反应制备的产物为磷酸铁, 无杂质峰, 结晶饱满。从 TEM 图谱 (图 2) 可以看出, 磷酸铁晶体为实心, 达到纳米级别, 并且被 5nm 厚度的 PVA 包覆的磷酸铁颗粒之间通过石墨烯连接。从 XRD 图谱 (图 3) 可以看出, 由本实施例制得的纳米实心磷酸铁 / PVA / 石墨烯复合材料制备的产物为磷酸铁锂正极材料的橄榄石晶体结构, 无杂峰, 结晶饱满。

[0032] 称取所获得的正极材料 0.9g, 加入 0.05g 的 Super-P 导电炭黑, 0.05g 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 和一定量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 置于研钵中搅拌成均匀的浆料。将此浆料均匀地涂抹在厚度为 15 微米的铝箔上, 置于 80°C 的鼓风烘箱中烘干后, 使用直径为 12 毫米的打孔器获得圆形正极极片。在一充满高纯氮气保护的手套箱中, 以金属锂片为负极, Cellguard-2400 聚丙烯薄膜为隔膜, 含 LiPF_6 浓度为 1 mol/L 的 EC+DEC 混合溶液 (1:1) 为电解液, 使用所制备的正极极片组装成 CR-2032 型模拟扣式电池。

[0033] 模拟扣式电池的常温充放电制度如下: 在恒定室温条件下 (25°C), 以恒流 0.1C 的倍率充电至 4.2V, 再恒压充电至电流减小至 0.01C; 再以 0.01C 的倍率将电池放电至 2V, 并以电压变化 5 毫伏为步进记录充放电曲线。测得此纳米实心磷酸铁 / PVA / 石墨烯复合材料制备的磷酸铁锂正极材料常温下在 0.2C 充电, 0.2C、0.5C 和 1C 放电倍率下的放电比容量分别为: 161mAh/g, 157mAh/g, 154mAh/g。

[0034] 实施例 2

[0035] 将氧化石墨烯用去离子水超声分散 30min, 得到 1.8mg/mL 的悬浮液。在 100mL 去离子水中, 分别加入 0.1mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、0.1mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、1g 碳纳米管和 1mL 氧化石墨烯悬浮液。混合物在超声波中超声 15 分钟, 然后置于反应釜中。在反应釜中持续搅拌速度为 100rad/min。浓氨水溶液逐滴加入该溶液, 调整混合液 PH 值为 3.8。反应温度保持在 80°C,

反应时间为 10h, 形成浅黄色沉淀。该沉淀在母液中搅拌 10 小时。然后, 过滤, 用去离子水洗涤 3 次。在 60℃ 真空干燥 20h。即得到纳米实心磷酸铁 / 碳纳米管 / 石墨烯复合材料。

[0036] 实施例 3

[0037] 将氧化石墨烯用去离子水超声分散 60min, 得到 3 mg/mL 的悬浮液。在 100mL 去离子水中, 分别加入 0. 1mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、0. 3mol H_3PO_4 、7g 葡萄糖和 0. 3mL 氧化石墨烯悬浮液。混合物在超声波中超声 3 分钟, 然后置于反应釜中。在反应釜中持续搅拌速度为 30rad/min。浓氨水溶液逐滴加入该溶液, 调整混合液 PH 值为 4。反应温度保持在 120℃, 反应时间为 5h, 形成浅黄色沉淀。该沉淀在母液中搅拌 5 小时。然后, 过滤, 用无水乙醇洗涤 6 次。在 85℃ 真空干燥 15h。即得到纳米实心磷酸铁 / 葡萄糖 / 石墨烯复合材料。

[0038] 实施例 4

[0039] 将氧化石墨烯用去离子水超声分散 45min, 得到 1mg/mL 的悬浮液。在 100mL 去离子水中, 分别加入 0. 1mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、0. 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、3g 硬脂酸和 2mL 氧化石墨烯悬浮液。混合物在超声波中超声 7 分钟, 然后置于反应釜中。在反应釜中持续搅拌速度为 120rad/min。浓氨水溶液逐滴加入该溶液, 调整混合液 PH 值为 2。反应温度保持在 75℃, 反应时间为 4. 5h, 形成浅黄色沉淀。该沉淀在母液中搅拌 2h。然后, 过滤, 用无水乙醇洗涤 6 次。在 90℃ 真空干燥 6h。即得到纳米实心磷酸铁 / 硬脂酸 / 石墨烯复合材料。

[0040] 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。

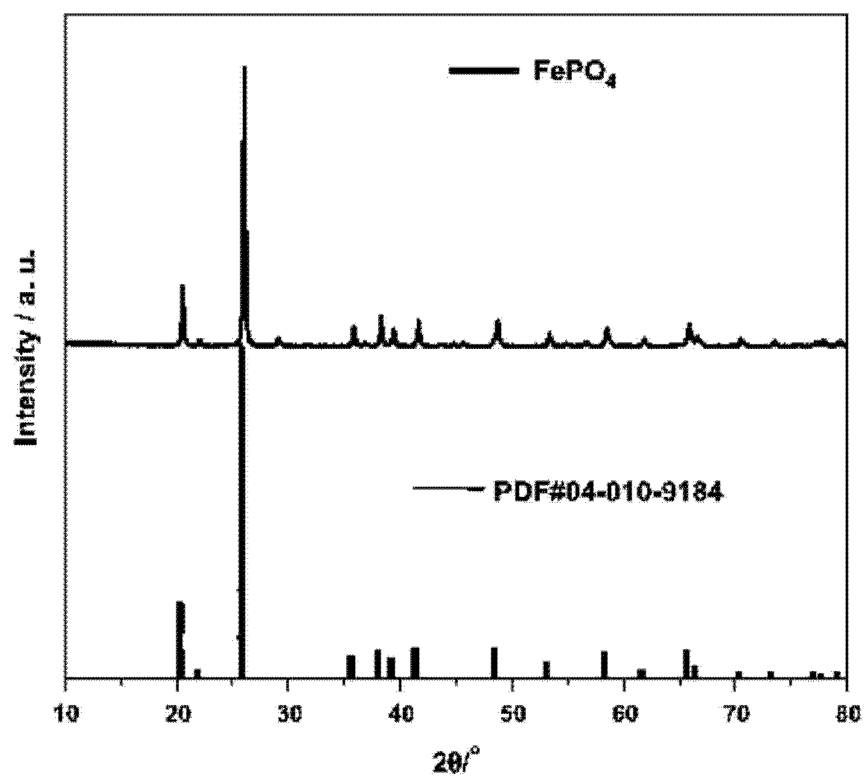


图 1

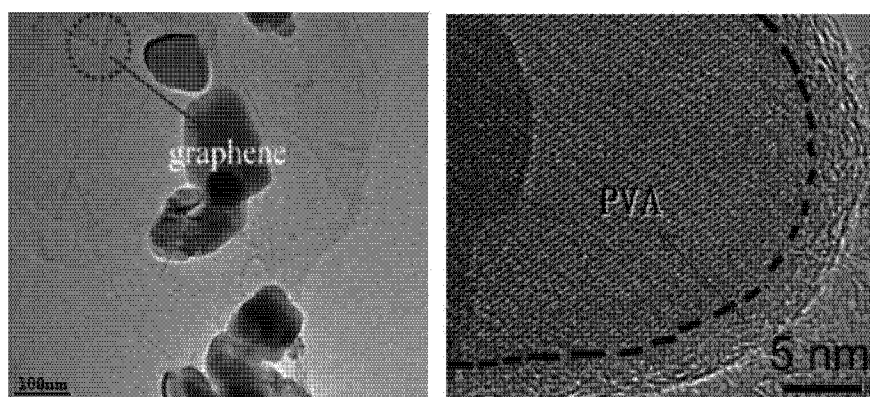


图 2

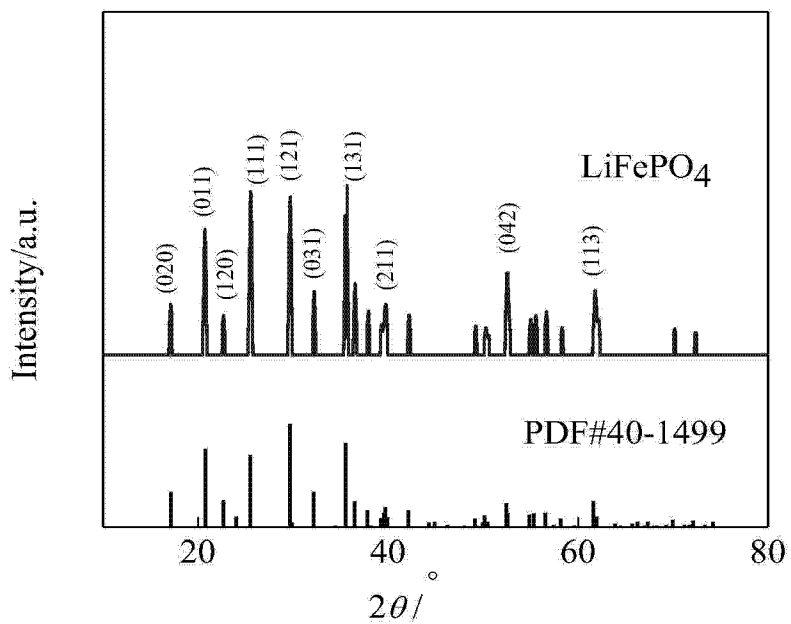


图 3

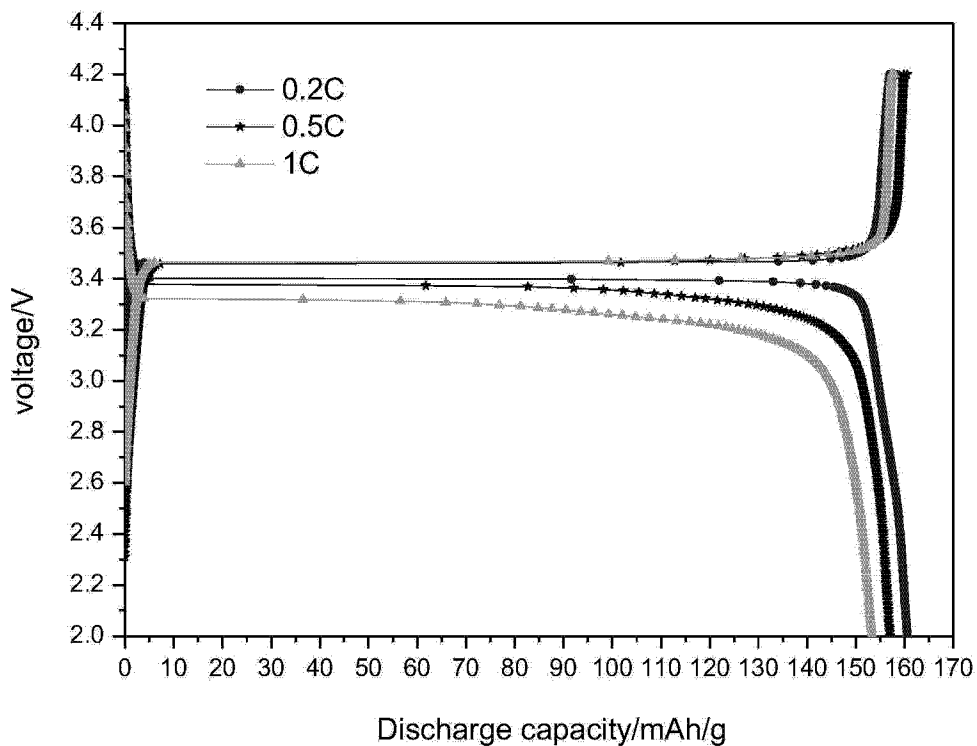


图 4