



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107834026 A

(43)申请公布日 2018.03.23

(21)申请号 201710553884.7

(22)申请日 2017.07.09

(71)申请人 郑春燕

地址 542899 广西壮族自治区贺州市八步
区灵凤村新平安7组

(72)发明人 郑春燕

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

一种高导电率的复合电极材料及其制备工
艺

(57)摘要

本发明公开了一种高导电率的复合电极材料及其制备工艺。该材料是以 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、Nd粉和Mn粉作为原料,先按 $\text{Li}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 的原子配比配好一定质量的混合物,然后借助球磨工艺进行机械球磨,球磨后进行高温烧结,烧结粉末即可得复合电极材料微粉。制备的复合电极材料微粉具有高导电率且工艺简单、流程短等优点。

1. 一种高导电率的复合电极材料,其特征在于该材料的制备工艺按如下步骤进行:

(1)取适量化学纯的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Nd 粉和 Mn 粉作为原料,按照 $\text{Li}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.1 \leq y \leq 0.2$)的原子配比起好原料;

(2)将配好的原料进行初步混合后进行球磨;

(3)在氮气的保护下,将球磨的混合物升高温度至 300°C ,恒温5-10小时;

(4)继续将上述混合物升高温度至 600°C ,再恒温10-20小时;

(5)反应完成后随炉冷却,收集粉末即得产品。

2. 如权利要求1所述的一种高导电率的复合电极材料,其特征在于,步骤(1)中,原子配比按照 $\text{Li}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{PO}_4$ 的原子比例配料。

3. 如权利要求1或者2所述的一种高导电率的复合电极材料,其特征在于,步骤(2)中,球磨过程中用氩气进行保护。

4. 如权利要求1或者2所述的一种高导电率的复合电极材料,其特征在于,步骤(2)中,球磨速度设置200-400 转/分钟,球磨时间为8-10小时。

5. 如权利要求1或者2所述的一种高导电率的复合电极材料,其特征在于,所述的步骤(3)中, 300°C 恒温时间控制在6-8小时。

6. 如权利要求1或者2所述的一种高导电率的复合电极材料,其特征在于,所述的步骤(4)中, 600°C 恒温时间控制在15-20小时。

一种高导电率的复合电极材料及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电极材料及其制备工艺,特别涉及一种添加锰元素的高导电率锂离子电极材料及其制备方法,属于电极材料领域。

背景技术

[0002] 随着资源短缺、石油危机等日益严重,人类使用清洁、高效的其他能源越来越迫切,以电代替石油,降低城市污染,发展电动车是当务之急。锂离子电池以其单体工作电压高、高比能量密度、循环寿命长、自放电率小、无记忆效应、绿色环保等优点。正极材料使用对锂电池的开发尤为关键,目前常见的锂离子电池正极材料主要有层状结构的钴酸锂和橄榄石结构的磷酸铁锂等。其中, LiCoO_2 结构比较稳定,电化学性能优异,是目前已商品化比较成熟的正极材料,但是这种材料的抗过充电性能差,在较高的充电电压比容量迅速下降; LiFePO_4 属于较新的正极材料,其安全性高、成本较低,是优秀的正极材料。 LiFePO_4 具有稍微扭曲的六方密堆积排列结构,属于正交晶系,空间群为 Pnma 。在锂原子所在的 a - c 平面中,包含有 PO_4 四面体,这就限制了锂离子的移动空间,因此它的电导率比其它的层状化合物低。由于磷酸铁锂材料自身的缺点,锂离子在磷酸铁锂材料颗粒内部扩散速率较低,且材料的电子导电性也较差。

发明内容

[0003] 本发明通过高温固相法反应制备一种复合锂离子电池复合正极材料。稀土Nd具有较好的电磁性能,能够代替了Li的位置,很好的融入到橄榄石结构中,提高 LiFePO_4 的导电率。掺杂锰离子能提高 LiFePO_4 大电流放电性能,弥补 LiFePO_4 的不足。一种复合锂离子电池复合正极材料,弥补 LiFePO_4 的不足,提高 LiFePO_4 的导电及充放电性能。具体制备工艺包括如下步骤:

(1)取适量化学纯的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、Nd粉和Mn粉作为原料,按照 $\text{Li}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.1 \leq y \leq 0.2$)的原子配比配好原料;

(2)将配好的原料进行初步混合后进行球磨;

(3)在氮气的保护下,将球磨的混合物升高温度至 300°C ,恒温5-10小时;

(4)继续将上述混合物升高温度至 600°C ,再恒温10-20小时;

(5)反应完成后随炉冷却,收集粉末即得产品。

[0004] 优先地,所述的步骤(1)中,按照 $\text{Li}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{PO}_4$ 的原子比例配料。

[0005] 优先地,所述的步骤(2)中,球磨过程中用氩气进行保护。

[0006] 优先地,所述的步骤(2)中,球磨速度设置200-400 转/分钟,球磨时间为8-10小时。

[0007] 优先地,所述的步骤(3)中, 300°C 恒温时间控制在6-8小时。

[0008] 优先地,所述的步骤(4)中, 600°C 恒温时间控制在15-20小时。

[0009] 本发明具有下列优点和特性:

(1)制备的电极材料导电率高,充放电性能好;

(2)制备工艺简单,流程短。

[0010] 实施例一:

以化学纯的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、Nd粉和Mn粉作为原料,按照 $\text{Li}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{PO}_4$ 的原子配比配料,配成5g的混合物,将配好的混合物原料进行初步混合后一起倒入球磨罐中,再往球磨罐中添加适量研磨钢球,然后盖上球磨罐盖子并拧紧螺丝,再用抽气机进行抽真空操作,抽至罐内气压低于0.1个大气压后停止操作,然后再往球磨罐充入适量氩气作为保护气体,再将其放入行星式球磨机中进行球磨,球磨转速的速度设置为200转/分钟,球磨8h后,取下球磨罐静置一段时间后,放出球磨罐中气体减压后,打开球磨罐,将球磨罐中合金微粉取出,放入一容器中,在氮气的保护条件下进行高温加热至300℃,恒温6小时,然后升高温度至600℃,恒温15小时,最后随炉冷却,收集粉末即得产品。

[0011] 实施例二:

以化学纯的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、Nd粉和Mn粉作为原料,按照 $\text{Li}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 的原子配比配料,配成20g的混合物,将配好的混合物原料进行初步混合后一起倒入球磨罐中,再往球磨罐中添加适量研磨钢球,然后盖上球磨罐盖子并拧紧螺丝,再用抽气机进行抽真空操作,抽至罐内气压低于0.1个大气压后停止操作,然后再往球磨罐充入适量氩气作为保护气体,再将其放入行星式球磨机中进行球磨,球磨转速的速度设置为300转/分钟,球磨9h后,取下球磨罐静置一段时间后,放出球磨罐中气体减压后,打开球磨罐,将球磨罐中合金微粉取出,放入一容器中,在氮气的保护条件下进行高温加热至300℃,恒温7小时,然后升高温度至600℃,恒温18小时,最后随炉冷却,收集粉末即得产品。

[0012] 实施例三:

以化学纯的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、Nd粉和Mn粉作为原料,按照 $\text{Li}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ 的原子配比配料,配成50g的混合物,将配好的混合物原料进行初步混合后一起倒入球磨罐中,再往球磨罐中添加适量研磨钢球,然后盖上球磨罐盖子并拧紧螺丝,再用抽气机进行抽真空操作,抽至罐内气压低于0.1个大气压后停止操作,然后再往球磨罐充入适量氩气作为保护气体,再将其放入行星式球磨机中进行球磨,球磨转速的速度设置为400转/分钟,球磨10h后,取下球磨罐静置一段时间后,放出球磨罐中气体减压后,打开球磨罐,将球磨罐中合金微粉取出,再将粉末装入一端封口的石英玻璃管中,往内充满适量氮气,再用高温火焰熔融石英管开口另一端使其密封,将密封的石英玻璃管投入水中验证气密性,若无气泡,则可认定其密封性良好,然后将其进行高温加热至300℃,恒温8小时,然后升高温度至600℃,恒温20小时,最后随炉冷却,收集粉末即得产品。