



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101997118 A

(43) 申请公布日 2011.03.30

(21) 申请号 201010527962.4

H01M 4/1397(2010.01)

(22) 申请日 2010.11.02

(71) 申请人 天津斯特兰能源科技有限公司

地址 300300 天津市东丽区开发区七经路 10 号

(72) 发明人 段镇忠 赵肃莹 孔德香

(74) 专利代理机构 天津市鼎和专利商标代理有限公司 12101

代理人 冯舜英

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/136(2010.01)

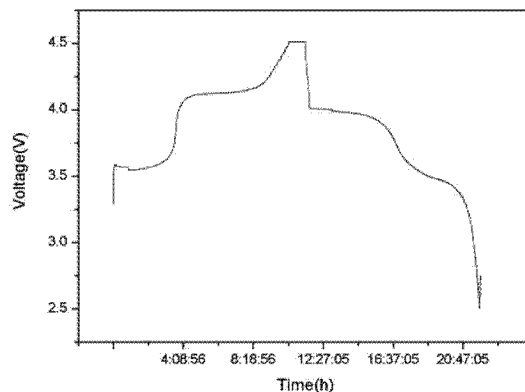
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 8 页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂及其制备方法。本发明属于锂离子电池技术领域。一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂，其特征是：正极材料磷酸铁锰锂的化学组成为 $Li_{1-y}MyFe_{1-x}Mn_xPO_4$ 。锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法，包括以下步骤：1) 前躯体合成：将原料置于容器中，加入分散剂，在 1000-2500r/min 的转速下研磨分散 1-3h，将糊状浆料干燥研碎；2) 预烧：以 1-10℃/min 的升温速率升至 350-550℃，恒温预烧 3-20h，随炉冷却至室温，制得磷酸铁锰锂；3) 高温包碳：将磷酸铁锰锂、碳源、分散剂混合分散 1-3h，干燥后，以 1-10℃/min 的升温速率升至 600-850℃，保温 3-20h，随炉冷却至室温，制得磷酸铁锰锂。本发明具有工艺简单，电池成本低，正极材料安全性好，热稳定性好，可提高导电性能等优点。



1. 一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂,其特征是:正极材料磷酸铁锰锂的化学组成为 $\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$,其中掺杂离子 M^{n+} 为 Mo^{6+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 V^{5+} 、 W^{6+} 、 Ru^{4+} 中的一种或几种, X 的范围为 $0.4 < X \leq 0.7$, y 的范围为 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 。

2. 一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:制备过程包括以下步骤:

1) 前躯体合成:按化学计量比将锂盐、铁盐、锰盐、磷化合物、 M 盐置于容器中,加入分散剂,用篮式研磨机,在 $1000\text{--}2500\text{r/min}$ 的转速下研磨分散 $1\text{--}3\text{h}$,将得到的糊状浆料干燥研碎,得磷酸铁锰锂前躯体; M 为掺杂离子,掺杂离子 M^{n+} 为 Mo^{6+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 V^{5+} 、 W^{6+} 、 Ru^{4+} 中的一种或几种;

2) 预烧:将前躯体置于马弗炉中,在保护性气氛中,以 $1\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $350\text{--}550^\circ\text{C}$,恒温预烧 $3\text{--}20\text{h}$,随炉冷却至室温,制得磷酸铁锰锂正极材料 $\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, X 的范围为 $0.4 < X \leq 0.7$, y 的范围为 $0.01 \leq y \leq 0.1$;

3) 高温包碳:将经低温预烧后得到的磷酸铁锰锂材料、碳源、分散剂混合,混合分散 $1\text{--}3\text{h}$,干燥后置于马弗炉中,在保护性气氛下,以 $1\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $600\text{--}850^\circ\text{C}$,保温 $3\text{--}20\text{h}$,随炉冷却至室温,制得均匀碳包覆的正极材料磷酸铁锰锂。

3. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:锰盐为碳酸锰,草酸锰,氯化锰、硫酸锰,乙酸锰中的一种或几种。

4. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:铁盐为氢氧化亚铁、氯化亚铁、草酸亚铁、硫酸亚铁中的一种或几种。

5. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:锂盐为碳酸锂、草酸锂、醋酸锂、氢氧化锂中的一种或几种。

6. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:磷化合物为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸中的一种或几种。

7. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:碳源为聚乙烯醇、蔗糖、葡萄糖、可溶性淀粉中的一种或几种。

8. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:磷酸铁锰锂材料、碳源、分散剂混合时,碳源的添加量为重量百分比的 $1\%\text{--}10\%$ 。

9. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:前躯体合成时,分散剂为蒸馏水、乙醇或两者的混合溶液,其重量百分比为 $10\%\text{--}50\%$;高温包碳时分散剂为无水乙醇。

10. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特征是:预烧和高温包碳时,马弗炉中保护性气氛为氮气或氩气。

一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,特别是涉及一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池是一种绿色高能电池,广泛应用于各种便携式电子产品和通讯工具,在电动汽车中更具有良好的应用前景。

[0003] 锂离子电池正极材料是锂离子电池的重要组成部分,目前研究最多的是 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 。 LiCoO_2 是唯一大规模商业化的正极材料,研究比较成熟,综合性能优良,但存在安全问题,在过充和过热时,可能会发生爆炸,而且价格昂贵,容量低,毒性大,对环境和人体有一定的伤害。 LiNiO_2 成本较低,但制备困难,热稳定性和重现性差,也存在一定的安全问题。 LiMn_2O_4 成本低、安全性好。易合成,但是理论容量低。

[0004] LiFePO_4 作为一种新型锂离子电池正极材料,与常见的过渡金属氧化物正极材料相比有其独特的优势。特别是安全性好,价格低廉,热稳定性好以及对环境无污染等优点,更使其成为最具潜力的正极材料之一。但是由于其平台电压低(3.3V),没有批量的保护线路和充电器,使其在电子设备上的应用受到限制。

发明内容

[0005] 本发明为解决现有技术存在的问题,提供了一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是提供高能量密度的锂离子正极材料磷酸铁锰锂及其制备方法。本发明在磷酸铁锂中掺杂锰元素,取代一部分铁位,制备磷酸锰铁锂材料,可使其电压提高至 3.7-3.9V,单位质量能量密度提高,在电池组合时减少单只电池数量,降低保护线路难度,降低电池组成本。同时,此材料与目前的锂离子电池的电压兼容性比较好,降低了相互取代的难度。

[0007] 本发明采用离子掺杂和碳表面包覆相结合的方法,来改善材料的离子电导率和电子电导率,以提高材料的导电性能。其制备工艺步骤如下:按化学计量比称取锂盐、铁盐、锰盐、磷盐置于容器中,加入分散剂,用篮式研磨机,在 1000-2000r/min 的转速下研磨分散 1-3h,使原料充分混合均匀,干燥后,置于马弗炉中,通入保护气,在 350-550℃ 下,恒温预烧 3-20h,随炉冷却,得到锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0.4 < x \leq 0.7$)。按一定比例掺入碳源,混合均匀后,置于马弗炉中,在保护气氛下,600-850℃ 高温下烧结 3-20h,然后随炉冷却,得到碳包覆的锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 。

[0008] 本发明目的之一是提供一种具有安全性好、价格低廉、热稳定性好,对环境无污染,能改善离子电导率和电子电导率,可提高导电性能等特点的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂。

[0009] 本发明锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂采用如下技术方案:

一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂,其特点是:正极材料磷酸铁锰锂的化学组成为 $\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$,其中掺杂离子 M^{n+} 为 Mo^{6+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 V^{5+} 、 W^{6+} 、 Ru^{4+} 中的一种或几种, X 的范围为 $0.4 < X \leq 0.7$, y 的范围为 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 。

[0010] 本发明目的之二是提供一种具有工艺简单,对环境无污染,能降低电池成本,能改善材料离子电导率和电子电导率,可提高导电性能等特点的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法。

[0011] 本发明锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法采用如下技术方案:

一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:制备过程包括以下步骤:

1) 前躯体合成:按化学计量比将锂盐、铁盐、锰盐、磷化合物、 M 盐置于容器中,加入分散剂,用篮式研磨机,在 1000-2500r/min 的转速下研磨分散 1-3h,将得到的糊状浆料干燥研碎,得磷酸铁锰锂前躯体; M 为掺杂离子,掺杂离子 M^{n+} 为 Mo^{6+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 V^{5+} 、 W^{6+} 、 Ru^{4+} 中的一种或几种;

2) 预烧:将前躯体置于马弗炉中,在保护性气氛中,以 $1-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $350-550^\circ\text{C}$,恒温预烧 3-20h,使原料充分分解,形成均匀的固溶体,然后随炉冷却至室温,制得磷酸铁锰锂正极材料 $\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, X 的范围为 $0.4 < X \leq 0.7$, y 的范围为 $0.01 \leq y \leq 0.1$;

3) 高温包碳:将经低温预烧后得到的磷酸铁锰锂材料、碳源、分散剂混合,混合分散 1-3h,干燥后置于马弗炉中,在保护性气氛下,以 $1-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $600-850^\circ\text{C}$,保温 3-20h,使有机分子材料裂解碳化,在磷酸铁锰锂材料表面形成均匀的碳包覆层,然后随炉冷却至室温,制得均匀碳包覆的正极材料磷酸铁锰锂。

[0012] 本发明锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法还可以采用如下技术措施:

所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:锰盐为碳酸锰,草酸锰,氯化锰、硫酸锰,乙酸锰中的一种或几种。

[0013] 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:铁盐为氢氧化亚铁、氯化亚铁、草酸亚铁、硫酸亚铁中的一种或几种。

[0014] 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:锂盐为碳酸锂、草酸锂、醋酸锂、氢氧化锂中的一种或几种。

[0015] 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:磷化合物为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸中的一种或几种。

[0016] 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:碳源为聚乙烯醇、蔗糖、葡萄糖、可溶性淀粉中的一种或几种。

[0017] 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:磷酸铁锰锂材料、碳源、分散剂混合时,碳源的添加量为重量百分比的 1%-10%。

[0018] 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:前躯体合成时,分散剂为蒸馏水、乙醇或两者的混合溶液,其重量百分比为 10%-50%;高温包碳时,分散剂为无水乙醇。

[0019] 所述的锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂的制备方法,其特点是:预烧和高温包碳时,马弗炉中保护性气氛为氮气或氩气。

[0020] 本发明具有的优点和积极效果：

锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂及其制备方法，由于采用了本发明全新的技术方案，与现有技术相比，本方法制得磷酸铁锰锂一次颗粒粒径在 0.05-0.3 μm 。室温下，在 0.1C 倍率下充放电，首次放电容量在 120-138mAh/g，中值电压在 3.7-3.9V，有两个充放电平台，平台电压稳定。

[0021] 本发明电池正极材料磷酸铁锰锂具有安全性好、价格低廉、热稳定性好，对环境无污染，能改善离子电导率和电子电导率等优点，此材料与目前的锂离子电池的电压兼容性比较好，降低了相互取代的难度。其制备方法具有工艺简单，对环境无污染，能降低电池成本，所得的锂离子电池正极材料可提高导电性能等优点。

附图说明

[0022] 图 1 是本发明样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 的充放电时间 - 电压曲线示意图；

图 2 是本发明样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 的充放电容量 - 电压曲线示意图；

图 3 是本发明样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 的扫描电镜图 (50000 倍)；

图 4 是本发明样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 的扫描电镜图 (100000 倍)。

[0023] 图 5 是本发明样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 的充放电时间 - 电压曲线示意图；

图 6 是本发明样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 的充放电容量 - 电压曲线示意图；

图 7 是本发明样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 的扫描电镜图 (50000 倍)；

图 8 是本发明样品 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 的扫描电镜图 (100000 倍)。

具体实施方式

[0024] 为能进一步了解本发明的技术内容、特点及功效，兹列举以下实例，并结合附图详细说明如下：

实施例 1

参照附图 1 至图 4。

[0025] 一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂，其有 Mg 掺杂离子，电池正极材料磷酸铁锰锂的化学组成为 $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 。

[0026] 实施例 2

参照附图 1 至图 4。

[0027] 一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂 $\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 的制备方法，其制备过程：称取 Li_2CO_3 7.3182g， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 23.0067g， MnCO_3 13.794g， $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 14.3949g， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.1177g 置于烧杯中，加入水和乙醇的混合溶液 96mL，然后用高剪切乳化分散机在 7.5Kr/min 的转速下分散 2h，将制得的浆料置于烘箱中，在 70℃ 下干燥 10h，取出研碎后放入坩埚内，然后将坩埚放入马弗炉中，以 5℃ /min 的速率升至 450℃，恒温预烧 15h，得到磷酸铁锰锂低温料。然后将磷酸铁锰锂低温料里加入 5% 聚乙烯醇，研磨 1h 后，取出晾干后放入坩埚中，将坩埚放入马弗炉中，以 5℃ /min 升温速率升至 850℃，恒温烧结 15h，随炉冷却，制得均匀碳包覆的磷酸铁锰锂材料。制得样品在室温下，0.1C 倍率下，首次放电容量 138.6mAh/g，中值电压 3.77V。样品一次颗粒粒径在 0.1-0.2 μm 之间，中位径在 5 μm 左右。制得样品的充放电曲线及微结构分别见下图 1、图 2、图 3 和图 4。

[0028] 实施例 3

参照附图 5 至图 8。

[0029] 一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂, 其有 Nb 掺杂离子, 电池正极材料磷酸铁锰锂的化学组成为 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 。

[0030] 实施例 4

参照附图 5 至图 8。

[0031] 一种锂离子电池正极材料磷酸铁锰锂 $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 的制备方法, 其制备过程: 称取 Li_2CO_3 73.19g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 230.15g, MnC_2O_4 200.13g, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 107.96g, Nb_2O_5 2.6581g 置于烧杯中, 加入水乙醇的混合溶液 820mL, 然后用篮式研磨机在 1200r/min 的转速下分散 2h, 将制得的浆料置于烘箱中, 在 60℃ 下干燥 10h, 取出研碎后放入匣钵内, 然后将匣钵放入马弗炉中, 以 5℃/min 的速率升至 350℃, 恒温焙烧 20h, 得到磷酸铁锰锂低温料。然后将在磷酸铁锰锂低温料里加入 5% 蔗糖, 研磨 2h 后, 取出晾干后放入坩埚中, 将坩埚放入马弗炉中, 以 3℃/min 升温速率升至 800℃, 恒温烧结 15h, 随炉冷却, 制得均匀碳包覆的磷酸铁锰锂材料。制得样品在室温下, 0.1C 倍率下, 首次放电容量 127.8mAh/g, 中值电压 3.92V。样品一次颗粒粒径在 0.1-0.2 μm 之间。样品的充放电曲线及微结构分别见下图 5、图 6、图 7 和图 8。

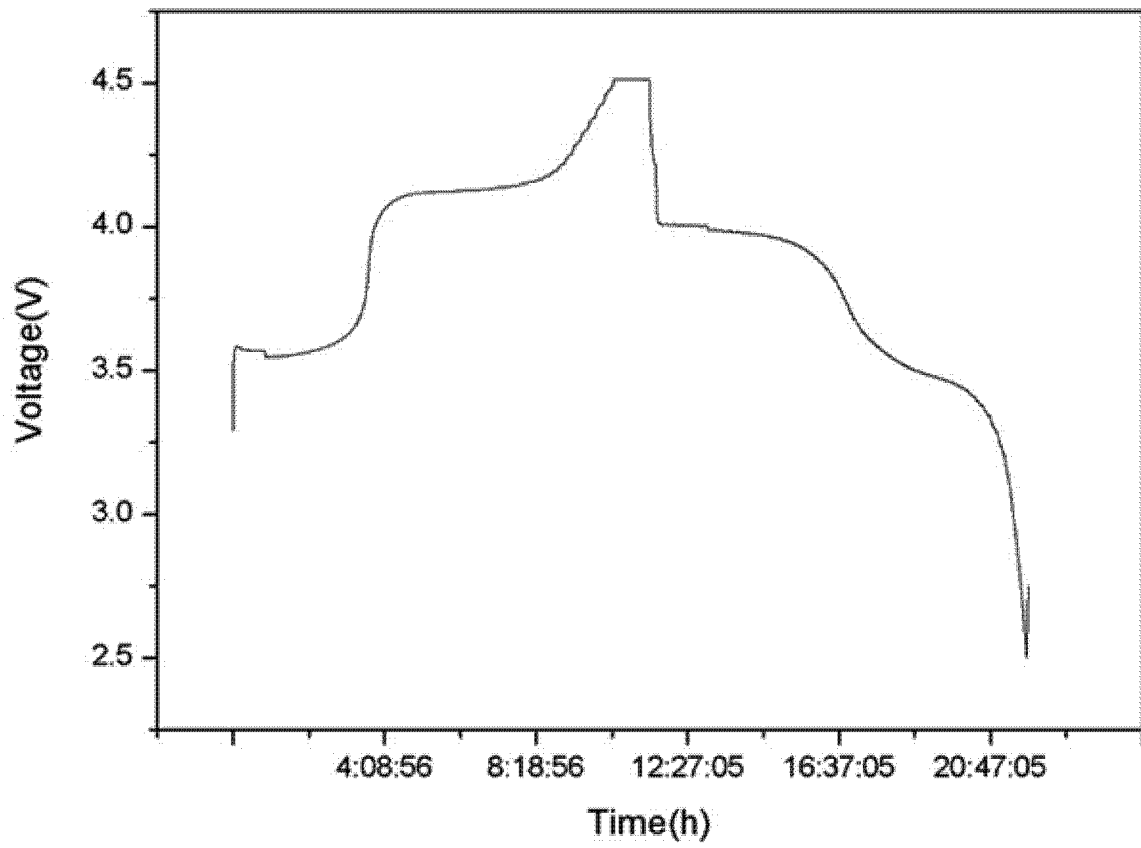


图 1

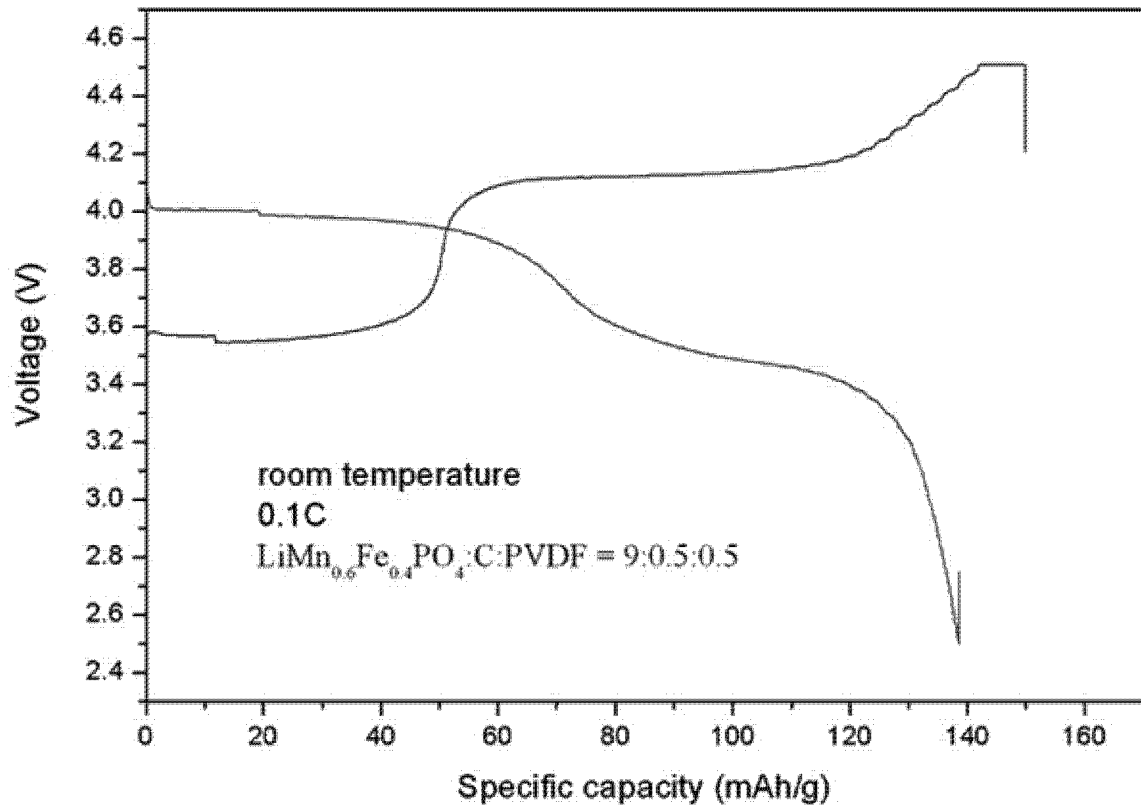


图 2

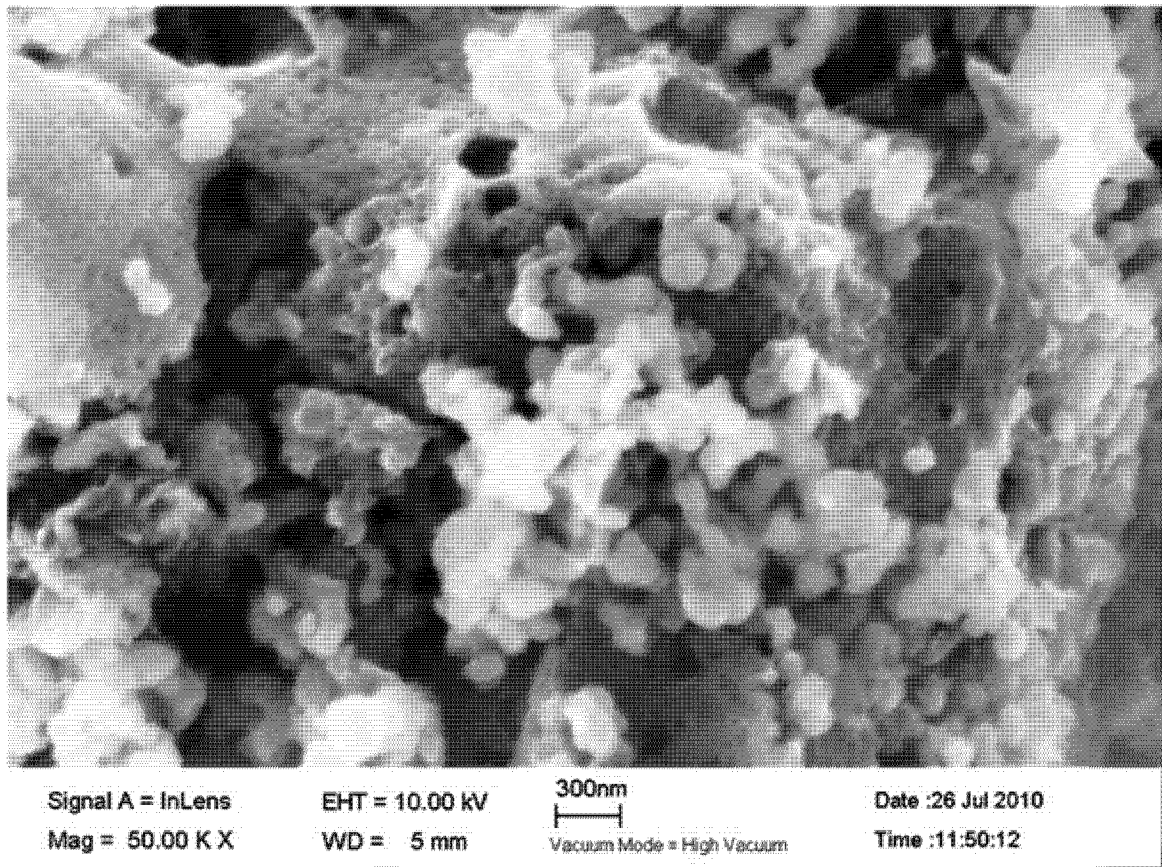


图 3

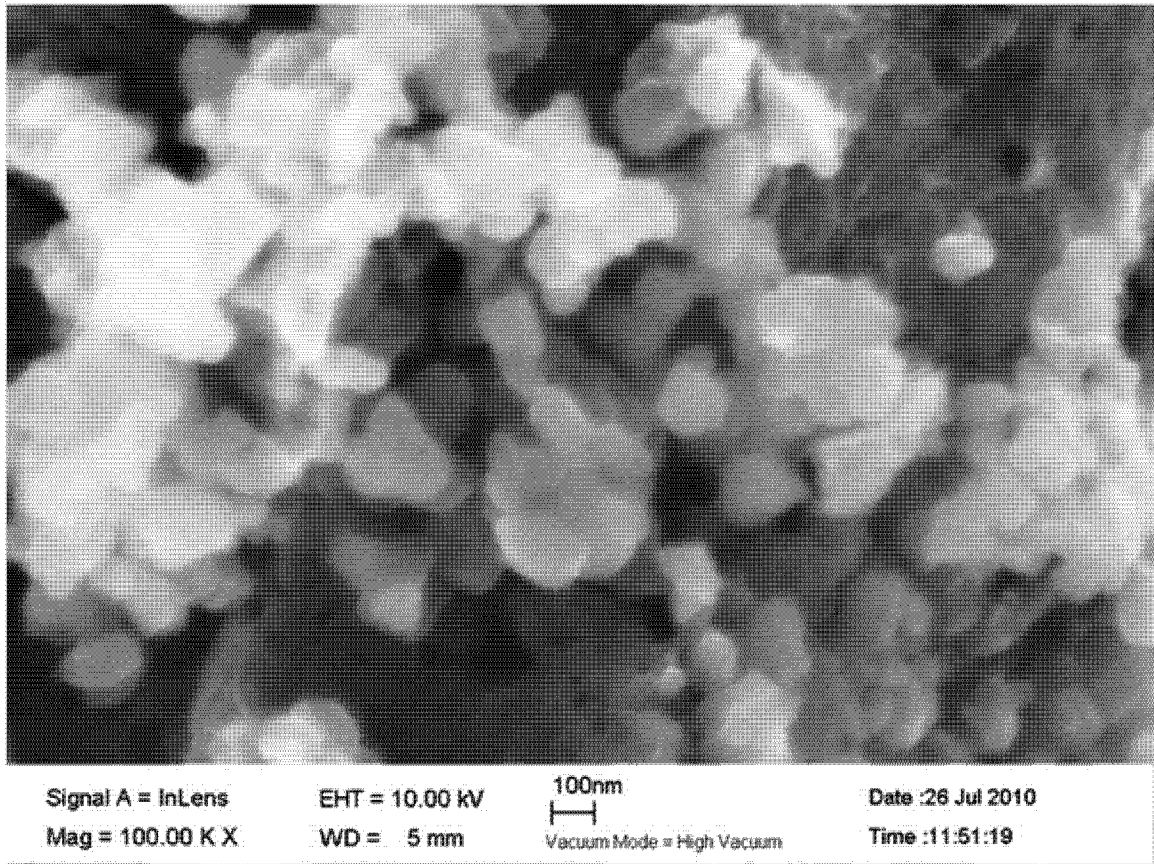


图 4

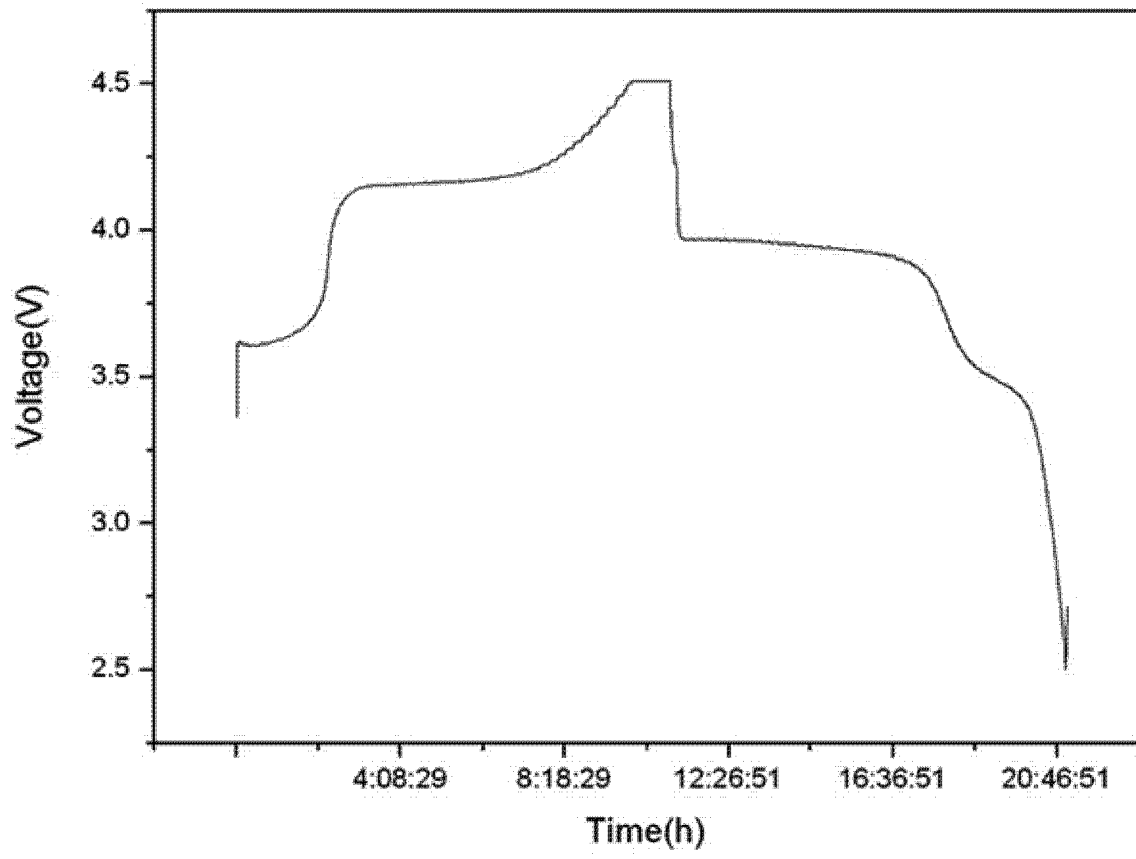


图 5

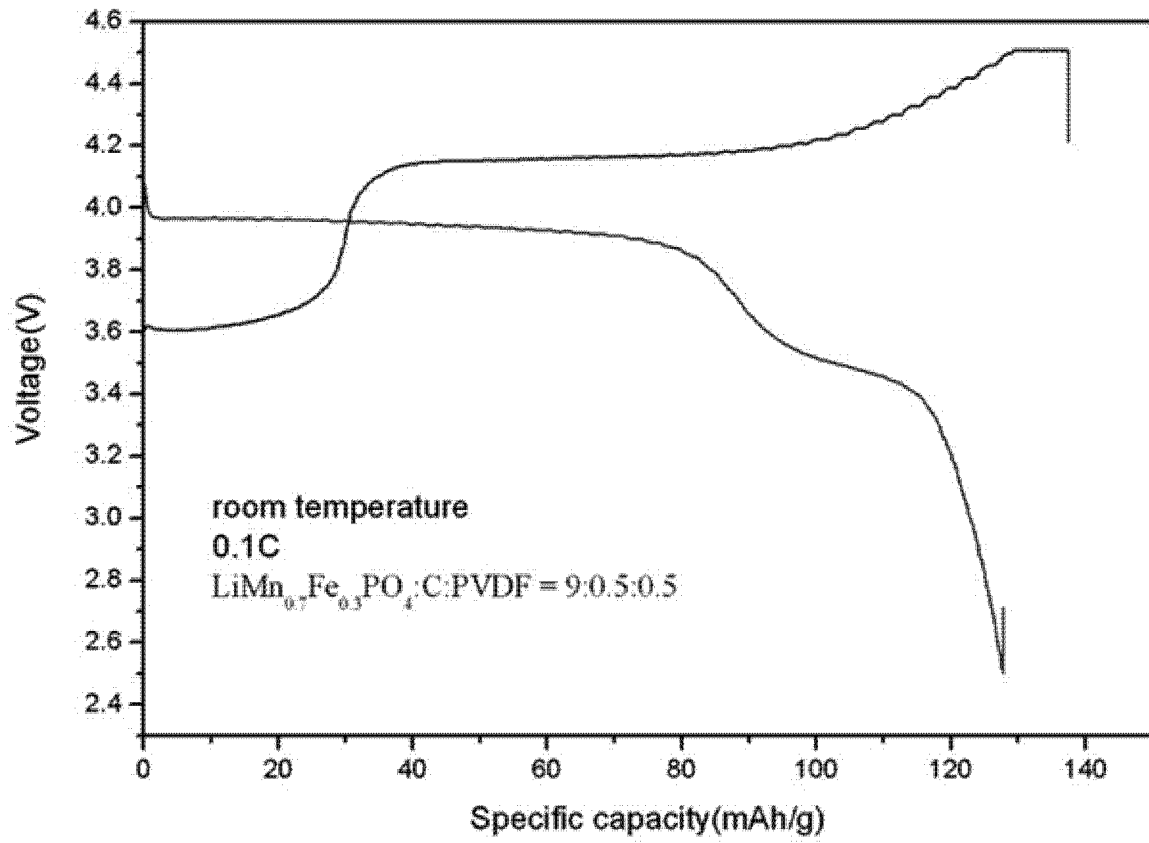


图 6

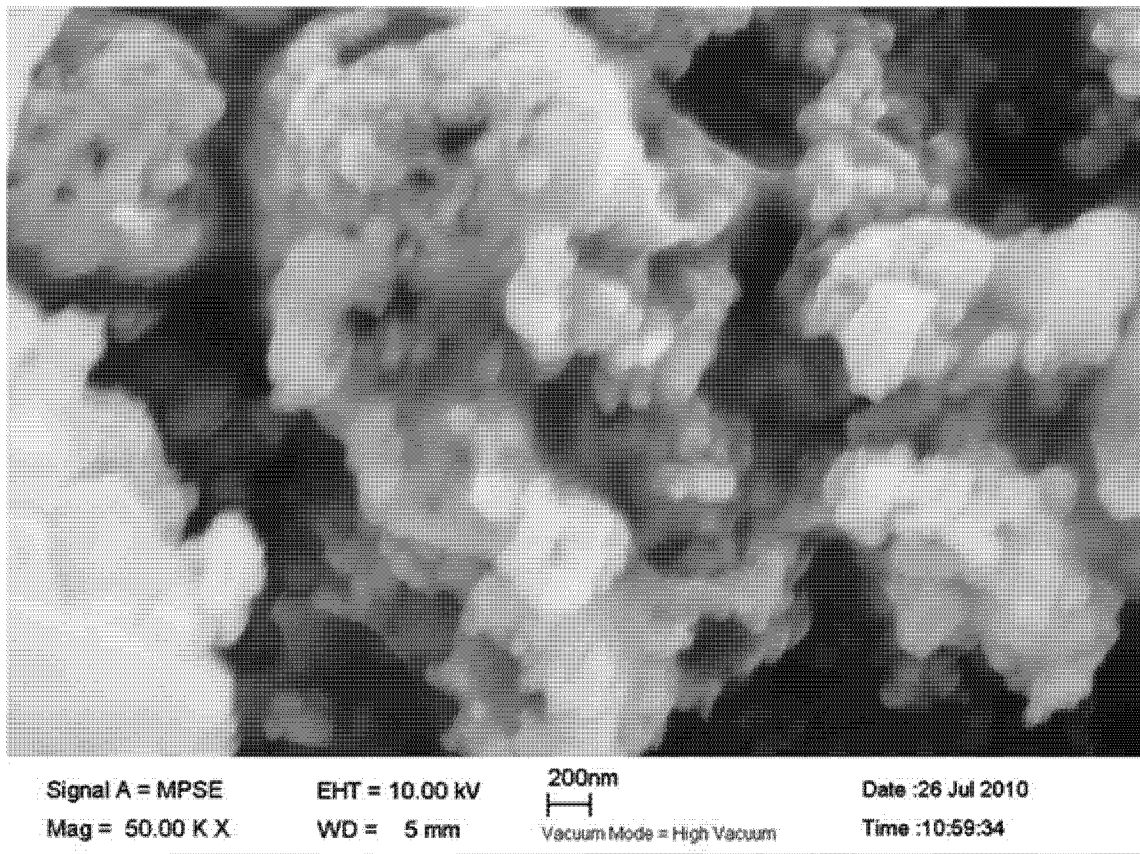


图 7

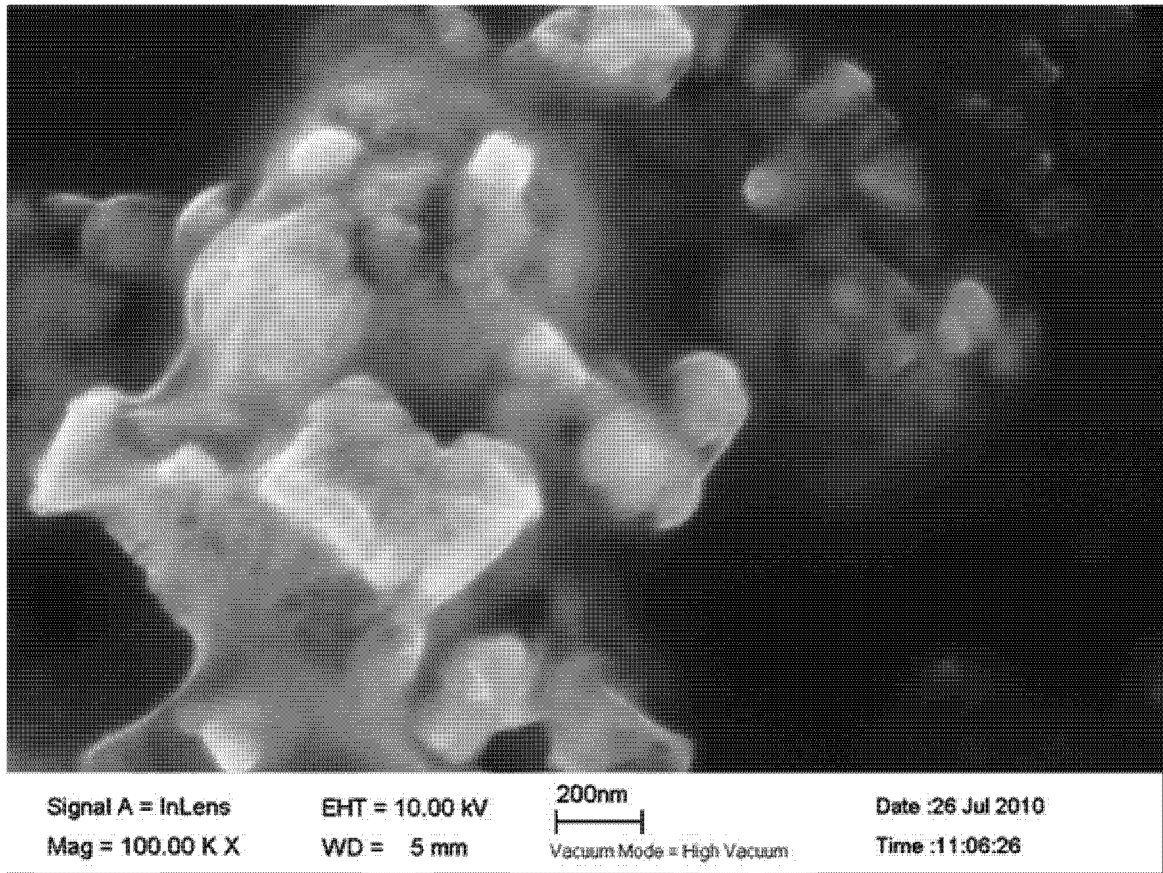


图 8