

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610035986.1

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374366C

[22] 申请日 2006.6.16

[21] 申请号 200610035986.1

[73] 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

[72] 发明人 赵彦明 董有忠 付 鹏 侯兴梅

[56] 参考文献

CN1401559A 2003.3.12

JP2005190882A 2005.7.14

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司

代理人 何淑珍

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

高压固相合成磷酸铁锂正极材料的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高压固相合成磷酸铁锂正极材料的方法，该方法包括：将锂盐、铁盐、磷酸盐按锂、铁、磷的化学计量比为 1:1:1 的比例混合均匀，球磨 6~24h 得到前驱体；将前驱体在空气气氛中于 200~350℃处理 2~10h，自然冷却后研磨，得到粉末材料；向粉末状材料中加入碳材料，使碳材料的重量百分含量为 1~20%，再次球磨 6~24h，然后在 1~15 兆帕的高压惰性气氛中于 450~1000℃下处理 4~24h，自然冷却后得到锂离子电池磷酸铁锂正极材料。本发明方法工艺简单，原料来源丰富，采用高压气氛可缩短反应时间，降低反应温度，所得产物实际容量高，循环性能优异。本发明适用于工业化生产磷酸铁锂正极材料。

1. 一种高压固相合成磷酸铁锂正极材料的方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 混合前驱体：将锂盐、铁盐、磷酸盐按锂、铁、磷的化学计量比为 1: 1: 1 的比例混合均匀，球磨 6~24h 得到前驱体；

(2) 预处理：将步骤 (1) 得到的前驱体在空气气氛中于 200~350℃ 处理 2~10h，自然冷却后研磨，得到粉末材料；

(3) 烧结反应：向步骤 (2) 得到的粉末状材料中加入碳材料，使碳材料的重量百分含量为 1~20%，再次球磨 6~24h，然后在 1~15 兆帕的高压惰性气氛中于 450~1000℃ 下处理 4~24h，自然冷却后得到锂离子电池磷酸铁锂正极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (1) 中所述的锂盐为碳酸锂、氟化锂、醋酸锂、氢氧化锂或者硝酸锂。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (1) 中所述铁盐为草酸亚铁、醋酸亚铁或者氧化亚铁。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (1) 中所述磷酸盐为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 或者 P_2O_5 。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (3) 中所述惰性气氛为 Ar、 N_2 、 NH_3 、 CO_2 或者 He 气氛。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (3) 中所述碳材料为碳水化合物、乙炔黑或者石墨。

高压固相合成磷酸铁锂正极材料的方法

技术领域

本发明涉及一种电池正极材料的制备方法，特别涉及一种采用高压固相合成磷酸铁锂正极材料的方法。

背景技术

锂离子电池是继镍氢电池之后的新一代绿色高能充电电池，是在锂二次电池研究的基础上，于20世纪90年代初迅速发展起来的新型电源体系。由于具有电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、无记忆效应等突出优点，近10年来得到了飞速发展，已在二次电池市场中与镍镉电池，镍氢电池呈三足鼎立之势，且随着性能的日益完善和生产成本的不断下降，其市场份额仍在不断扩大。锂离子电池以卓越的高性能价格比优势已在笔记本电脑、移动电话、摄录机、武器装备等移动电子终端设备领域占据了主导地位，并在电动自行车、电动汽车电源中开始崭露头角，被认为是21世纪对国民经济和人民生活具有重要意义的高科技产品，将渗透到社会的各个角落。自1991年SONY公司成功开发出 LiCoO_2 锂离子电池以来，每年的产销量都以超过10%的速率递增。截止到2002年，锂离子蓄电池的总产量为8.62 亿只，销售额为28.18亿美元。经过简单测算，预计2005年锂离子蓄电池需求约为12亿只，而2010年则可达到13.5亿只左右，市场潜力非常巨大。

目前，锂离子电池正极材料主要集中在钴系、镍系和锰系材料，国内研究较

多的主要包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 。其中层状结构的 LiCoO_2 电极性能良好,是市场上商品锂离子电池广泛采用的正极材料,但其存在资源短缺、价格高、污染大等缺点;近些年尖晶石结构的 LiMn_2O_4 获得广泛深入的研究,但由于容量偏低,高温下容量衰减严重等问题,其应用范围也受到一定的限制。与结构相似的 LiCoO_2 相比, LiNiO_2 具有容量高,功率大,价格适中等优点,但存在合成困难,热稳定性差等问题,其实用化进程一直较缓慢。为此许多学者开展了大量的工作,力求发现一些新的材料来解决以上问题。

铁资源由于其储量丰富、价廉,而且无毒,这促使电池界开展对多种含铁化合物的研究,为了寻找理想的含铁正极材料,Padhi 等对一系列聚合阴离子如 $(\text{XO}_y)^{y-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{W}, \text{Mo}$ 等, $y = 2$ 或 3)进行了研究。研究表明,这些化合物中,由于O原子与S, P等形成较强的共价键,消弱了与铁的共价键,降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原能级,使开路电压提高。聚合阴离子不仅给锂离子的迁移创造了更大的空间,而且还使锂离子的嵌入/脱出电位保持稳定。在这些含铁正极材料中 LiFePO_4 具有非常好的发展前景,它除了具有理论容量高(170mAh/g),放电电压平台适中(3.14V),更具价廉、无毒、环境友好、无吸湿性、热稳定性好、安全性高等诸多优点。但是目前也存在很多缺点,比如电导率低、锂离子扩散速度小、充放电电流密度小以及充放电时间长的问题。目前这种电极材料的制备方法最常用的为固相合成法,由于该合成方法存在合成温度较高,粒径分布不均,颗粒粗大等缺点而不能完全解决材料固有的局限性。

发明内容

本发明的目的在于针对已有技术的缺点,提供一种适合工业化生产的高压固相合成磷酸铁锂正极材料的方法,所述方法通过在高压气氛下固相烧结合成

LiFePO₄材料,能够降低反应温度,抑制产物粒子长大,所得产物粒径微细、粒度分布均匀、电化学性能高。

本发明是一种高压固相合成磷酸铁锂正极材料的方法,包括如下步骤:

(1) 混合前驱体:将锂盐、铁盐、磷酸盐按锂、铁、磷的化学计量比为 1:1:1 的比例混合均匀,球磨 6~24h 得到前驱体;

(2) 预处理:将步骤(1)得到的前驱体在空气气氛中于 200~350℃处理 2~10h,自然冷却后研磨,得到粉末材料;

(3) 烧结反应:向步骤(2)得到的粉末状材料中加入碳材料,使碳材料的重量百分含量为 1~20%,再次球磨 6~24h,然后在 1~15 兆帕的高压惰性气氛中于 450~1000℃下处理 4~24h,自然冷却后得到锂离子电池磷酸铁锂正极材料。

步骤(1)中所述的锂盐为碳酸锂(Li₂CO₃)、氟化锂(LiF)、醋酸锂(LiCH₃COO)、氢氧化锂(LiOH)或者硝酸锂(LiNO₃);所述铁盐为草酸亚铁、醋酸亚铁或者氧化亚铁;所述磷酸盐为 NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄、(NH₄)₃PO₄或者 P₂O₅。

步骤(3)中所述惰性气氛为 Ar、N₂、NH₃、CO₂或者 He 气氛;所述碳材料选自碳水化合物、乙炔黑、石墨中的一种。所述碳水化合物为由碳、氢、氧三种元素组成的、可以在高温且低于反应温度的无氧状态下裂解产生碳的有机高分子化合物,如蔗糖、葡萄糖、酚醛树脂等。

本发明与现有技术相比,具有如下优点:

(1) 利用高压固相合成法,降低了反应温度,减少了反应时间,降低了生产成本。

(2) 利用高压固相合成法得到的磷酸铁锂正极材料结构单一,不含杂相。

(3)利用高压固相合成法得到的磷酸铁锂正极材料结晶好,晶粒尺寸较小,实际容量高,循环性能优异,可逆容量高,原料来源广泛。本发明合成的磷酸铁锂正极材料与金属锂片组成试验电池,以 0.1C 倍率充放电,充电电压为 2.5-4.2V 时,容量达到 157.3mAh/g,循环 30 周后,容量保持率仍然达到 92.6%。

附图说明

图 1 是实施例 1~实施例 4 的 x 射线衍射图谱,其中:a 为实施例 1 的 x 射线衍射图谱;b 为实施例 2 的 x 射线衍射图谱;c 为实施例 3 的 x 射线衍射图谱;d 为实施例 4 的 x 射线衍射图谱。

图 2 是实施例 1 的循环性能曲线,其中:充放电倍率为 0.2C,充放电电压为 2.5-4.2V;

图 3 是实施例 2 的首次充放电曲线,其中:充放倍率为 0.1C,电压 2.5-4.5V;

图 4 是实施例 3 在不同倍率下的首次充放电曲线,其中:充放倍电率分别为 0.1C、0.2C、0.5C,电压 2.5-4.2V;

图 5 是实施例 4 的循环性能曲线,其中:充放倍率为 0.1C,电压 2.5-4.2V。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步描述,本发明并不限于此。

实施例 1

将 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 按 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1:1:1$ 的化学计量比称取 45g,混合均匀,在行星式球磨机上球磨 6h;然后在空气氛围下,300℃下预处理 5h,自然冷却后,得到粉末状产物;向上述粉末状产物中加入低分子量酚醛树脂 5g 作为碳源,在行星式球磨机中再次球磨 6h,在 N_2 氛围中,10 兆帕压力下,550

℃下进行烧结 6h, 得到碳包覆的磷酸铁锂正极材料。

产物的 XRD 图见图 1 中 a 曲线所示, 由图可知, 利用该高温固相烧结的方法, 合成出了纯相的橄榄石型结构的磷酸铁锂正极材料。谱图中不存在杂质峰, 产物纯度高。该磷酸铁锂正极材料的循环性能见图 2, 由图 2 可知, 充放电电压为 2.5-4.2V, 充放倍率为 0.2C 时, 电池的容量达到 130mAh/g, 循环 50 周后, 容量保持率仍然达到了 90.9%, 具有较好的循环性能。

实施例 2

将 LiNO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 按 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1:1:1$ 的化学计量比称取 50g, 混合均匀, 在行星式球磨机上球磨 12h; 然后在空气氛围下, 200℃下进行预处理 8h, 自然冷却后, 得到粉末状产物; 然后在上述粉末状产物中加入乙炔黑 1g 作为碳源, 在行星式球磨机中再次球磨 10h, 在 Ar 气氛中, 12 兆帕压力下, 560℃下进行烧结 6h, 得到碳包覆的磷酸铁锂正极材料。

产物的 XRD 图谱见图 1 中 b 曲线所示, 由图可知, 该产物中无杂质, 为纯相的橄榄石型结构的磷酸铁锂正极材料。该磷酸铁锂正极材料 0.1C 倍率下首次充放电曲线见图 3, 充放电容量分别达到 154 和 153.3mAh/g。

实施例 3

将 LiCH_3COO 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 按 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1:1:1$ 的化学计量比称取 99g, 混合均匀, 在行星式球磨机上球磨 20h; 然后在空气气氛下, 300℃下进行预处理 12h, 自然冷却后, 得到粉末状产物; 然后在上述粉末状产物中加入石墨 1g 作为碳源, 在行星式球磨机中再次球磨 10h, 在 CO_2 气氛中, 15 兆帕压力下, 550℃下进行烧结 6h, 得到磷酸铁锂正极材料。

产物的 XRD 图谱见图 1 中 c 曲线所示, 由图可知, 该产物中无杂质, 为纯相

的橄榄石型结构的磷酸铁锂正极材料。该磷酸铁锂正极材料不同倍率下的首次充放电曲线见图 4，充放电电压为 3-4.2V，充放电倍率分别为：0.1C、0.2C 和 0.5C，初始容量分别为：149.2/146.2mAh/g、132.2/132mAh/g 和 110.4/109.6 mAh/g。

实施例 4

将 LiF 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 按 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1:1:1$ 的化学计量比称取 18g，混合均匀，在行星式球磨机上球磨 24h；然后在空气气氛下，350℃下进行预处理 2h，自然冷却后，得到粉末状产物；然后在上述粉末状产物中加入蔗糖 2g 作为碳源，在行星式球磨机中再次球磨 12h，在 Ar 气氛中，10 兆帕压力下，530℃下进行烧结 4h，得到磷酸铁锂正极材料。

产物的 XRD 图谱见图 1 中 d 曲线所示，为纯相的橄榄石型结构的磷酸铁锂正极材料。该磷酸铁锂正极材料 0.1C 倍率下的循环性能曲线见图 5，电池的首次放电容量达到 157.3mAh/g，循环 30 周后，容量保持率仍然达到了 92.6%，具有很好的循环性能。

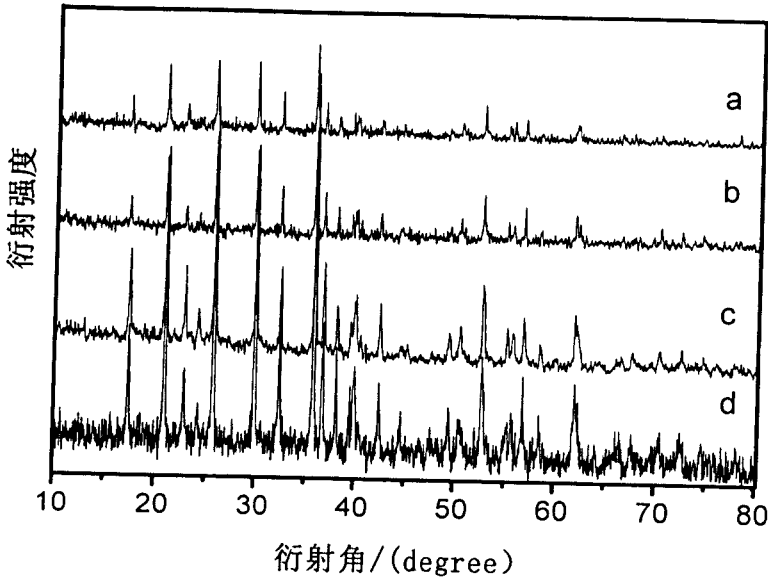


图 1

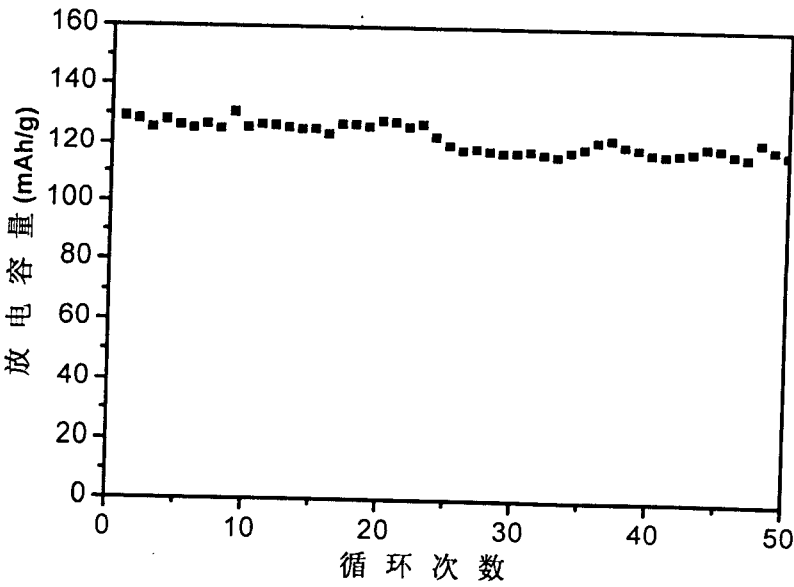


图 2

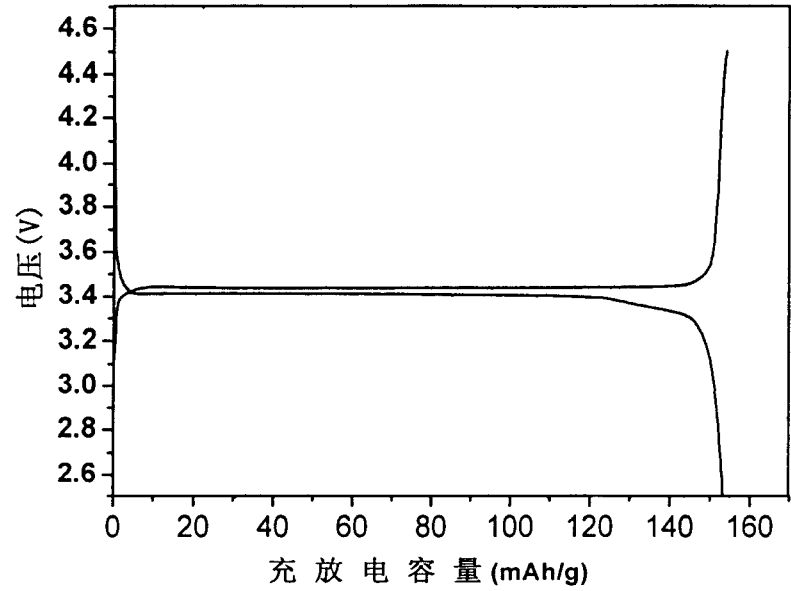


图 3

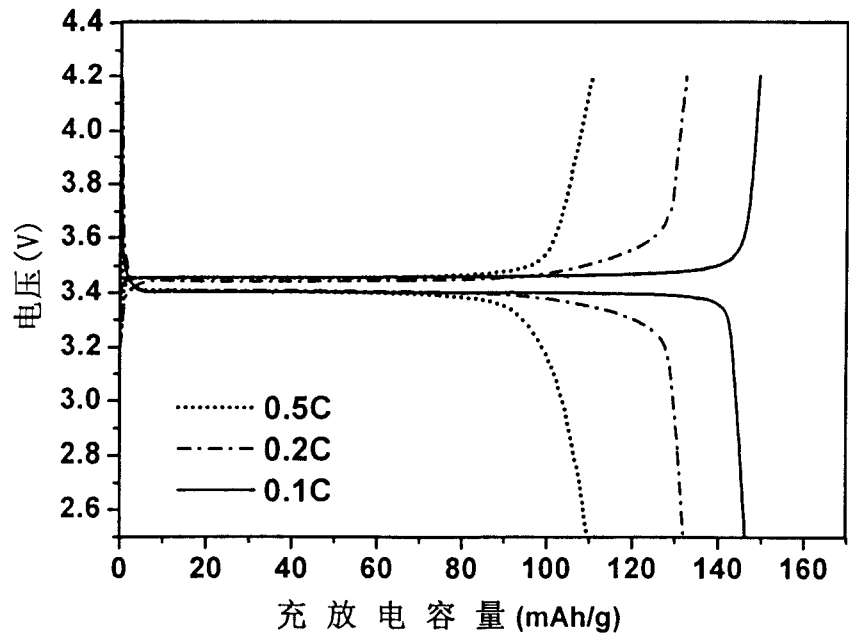


图 4

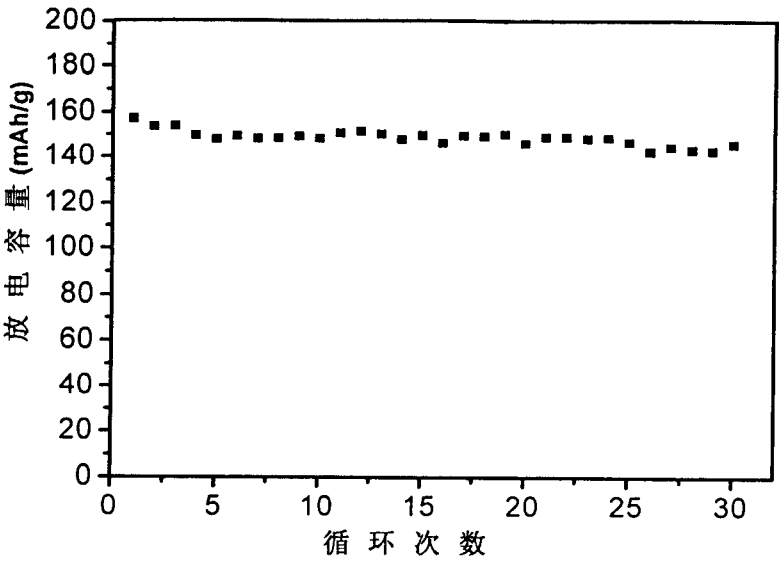


图 5