

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610130165.6

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 5 月 30 日

[11] 公开号 CN 1971981A

[22] 申请日 2006.12.14

[21] 申请号 200610130165.6

[71] 申请人 南开大学

地址 300074 天津市南开区卫津路 94 号

[72] 发明人 焦丽芳 袁华堂 王一菁 赵 明

孙均利 章 明 王 伟

[74] 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司
代理人 廖晓荣

权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料及其制备方法。所述磷酸铁锂材料是将一定化学计量比的锂源化合物、铁源化合物、磷酸根源化合物及导电材料于 30 ~ 90℃ 下经由溶胶-凝胶法制得前驱体。然后将所得前驱体在惰性或弱还原性气氛下,以 1 ~ 30℃ · min⁻¹ 的速率升温,于 100 ~ 450℃ 下预分解 0.5 ~ 5h。在相同气氛下,以 1 ~ 30℃ · min⁻¹ 的速率升温,于 450 ~ 800℃ 煅烧 2 ~ 24h,然后以 1 ~ 30℃ · min⁻¹ 的速率或随炉自然冷却至室温,得目标产物。本发明制备磷酸铁锂材料的工艺简单,清洁无污染,适合工业化规模生产;得到的磷酸铁锂材料比容量高,循环稳定性好,其高倍率充放电性能尤其突出。

1. 一种用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料，其特征在于所述磷酸铁锂材料包括：按原子比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 0.9\text{--}1.2:1:1$ 的锂源化合物、铁源化合物和磷酸根源化合物，以及质量百分含量为目标产物磷酸铁锂 5%–50% 的聚乙二醇或聚氧化乙烯导电剂。

2. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料，其特征在于所述锂源化合物为氯化锂、溴化锂、硫化锂、碳酸锂、硝酸锂、乙酸锂或氢氧化锂中至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料，其特征在于所述铁源化合物为氧化亚铁、三氧化二铁、硝酸铁、草酸亚铁或草酸铁中至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料，其特征在于所述磷酸根源化合物为磷酸铵、磷酸氢二铵或磷酸二氢铵中至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料，其特征在于所述导电材料聚乙二醇或聚氧化乙烯的平均分子量为 1000–20000。

6. 一种权利要求 1 所述用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于按照锂源化合物、铁源化合物、磷酸根源化合物的物质的量比在搅拌下配制成 0.7–0.8 mol/L 的水溶液；然后加入相对目标产物磷酸铁锂的质量百分含量 5%–50% 的导电材料，30–90 °C 温度下，加入络合剂浓度为按物质的量比 络合剂 : (锂+铁) = 1 : 1 或 2 : 1 得到溶胶，进一步蒸发水分至生成凝胶；将生成的凝胶研细，在惰性或弱还原性保护气下，以 1–30 °C·min⁻¹ 的速率升温至 100–450 °C，保持 0.5–5 h；再以相同的升温速率升温至 450~800 °C，保持 2–24 h；以 1–30 °C·min⁻¹ 的速率或随炉自然冷却至室温；将产物取出研细，即得目标产物磷酸铁锂。

7. 根据权利要求 6 所述的用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于：所述络合剂为柠檬酸、酒石酸、维生素 C 或乙二胺四乙酸。

8. 根据权利要求6或7所述的用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于：所述惰性保护气氛是：氮气或氩气。

9. 根据权利要求6或7所述的用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于：所述还原性保护气氛是：1-10%氢气和氮气混合气或1-10%氢气和氩气混合气。

10. 根据权利要求8或9所述的用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于：所述保护气氛流速为 $0.1 \sim 10 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料及其制备方法

技术领域

本发明属于能源材料技术领域。特别涉及一种用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料及其制备方法。

背景技术

1997年, Goodenough发现具有橄榄石结构的磷酸铁锂能可逆地嵌入和脱出锂离子。从此, 磷酸铁锂被认为是锂离子电池可选择的电极材料之一。初步研究表明, 该材料具有很多优点: 不含贵重金属, 原料廉价, 资源极大丰富; 无毒, 对环境友好; 工作电压适中 (3.4V); 平台特性好, 在小电流下, 具有平坦的充放电电压曲线, 在一定范围内, 其电压精度甚至可媲美稳压电源, 是一种理想的锂离子电池正极材料; 理论容量大 ($170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 结构稳定, 安全性能极佳 (O与P以强共价键牢固结合, 使材料很难析氧分解); 高温性能和循环性能好; 充电时体积缩小, 与碳负极材料配合时的体积效应好; 与大多数电解液系统相容性好, 储存性能好。但是, 由于磷酸铁锂的电子导电率低, 导致高倍率放电性能差, 实际比容量低, 在电流较大的情况下, 电极极化严重, 导致充放电不可逆程度加大, 电化学容量损失严重。这给磷酸铁锂的实用带来一定困难。

为了提高磷酸铁锂的电子导电率, 国内外大部分研究主要采用元素掺杂和导电剂包覆的方法。其中以导电剂包覆效果最为显著, 并且易于产业化。另外, 合成方法对磷酸铁锂的性能也有一定影响。

发明内容

本发明的目的旨在解决上述现阶段的技术难题, 而提供一种用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料及其制备方法。该方法制备的磷酸铁锂材料大幅提高了磷酸铁锂的大电流应用性能。

本发明的技术方案公开了一种用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料, 其特征在于所述磷酸铁锂材料包括: 按原子比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 0.9\text{--}1.2:1:1$ 的锂源化合物、铁源化合物和磷酸根源化合物, 以及质量百分含量为目标产物磷

酸铁锂5%-50%的聚乙二醇或聚氧化乙烯导电剂。

本发明还公开了一种上述用于锂离子电池正极的高充放电倍率的磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于按照锂源化合物、铁源化合物、磷酸根源化合物的物质的量比在搅拌下配制成 0.7-0.8mol/L 的水溶液；然后加入相对目标产物磷酸铁锂的质量百分含量 5%-50%的导电材料，30-90 °C 温度下，加入络合剂浓度为按物质的量比 络合剂：(锂+铁)=1：1 或 2：1 得到溶胶，进一步蒸发水分至生成凝胶；将生成的凝胶研细，在隋性或弱还原性保护气下，以 1-30 °C·min⁻¹ 的速率升温至 100-450 °C，保持 0.5-5 h；再以相同的升温速率升温至 450~800 °C，保持 2-24 h；以 1-30 °C·min⁻¹ 的速率或随炉自然冷却至室温；将产物取出研细，即得目标产物磷酸铁锂。

本发明的优点和积极效果在于：以所述聚合物为导电材料前驱体，在高温下部分热解得碳单质，另有未热解的聚合物可作为材料支架。该导电剂的加入得到的材料具有较高的比容量，很好的循环稳定性和很强的高倍率充放电能力。加入较多聚合物将得到倍率性能高的材料，加入较少的聚合物可以得到电化学容量高的材料。通过调节聚合物的加入量，可得到适用于实用情况的材料，即侧重容量或倍率。

附图说明

图 1 磷酸铁锂的XRD测试曲线；

图 2 磷酸铁锂第一周的循环伏安曲线；

图 3 磷酸铁锂的倍率放电性能曲线。

具体实施方式

本发明所述磷酸铁锂由锂源化合物、铁源化合物、磷酸根源化合物和导电材料经水溶液混合，加入成溶胶/凝胶添加剂，获得中间体(前驱体)，最后保护烧结而成。本发明采用如下原料：

锂源化合物：氯化锂、溴化锂、硫化锂、碳酸锂、硝酸锂、乙酸锂或氢氧化锂；

铁源化合物：氧化亚铁、三氧化二铁、硝酸铁、草酸亚铁或草酸铁；

磷酸根源化合物：磷酸铵、磷酸氢二铵或磷酸二氢铵；

导电材料：平均分子量为1000~20000的聚乙二醇或聚氧化乙烯；

制备磷酸铁锂的方法包含以下工艺过程：

称取一定量的锂源化合物、铁源化合物和磷酸根源化合物，使原子的物质量之比为 $\text{Li:Fe:P} = 0.9\sim 1.2:1:1$ 。搅拌下以去离子水为溶剂或分散剂将上述原料配制成 $0.1\sim 3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的溶液或悬浊液。加入相对于目标产物磷酸铁锂5%~50%的导电材料，于 $30\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，加入适量络合剂，得到溶胶，进一步蒸发水分至生成凝胶。将生成的凝胶研细，在惰性或弱还原性保护气下，以 $1\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $100\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 $0.5\sim 5\text{ h}$ ，以相同的升温速率升温至 $450\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 $2\sim 24\text{ h}$ ，以 $1\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率或随炉自然冷却至室温。将产物取出研细，即得目标产物磷酸铁锂。

络合剂可以是：柠檬酸、酒石酸、维生素C或乙二胺四乙酸；

保护气可以是惰性保护气氛如：氮气或氩气。保护气也可以是还原性保护气氛如：1-10%氢气和氮气混合气或1-10%氢气和氩气混合气。保护气流速为 $0.1\sim 10\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 。

实施例

兹以如下实施例进一步了解本发明的内容和优势：

称取 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 17.99 g， $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 4.196 g， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 13.21 g，PEG(M=5000) 5 g。以200 mL去离子水分散上述原料为悬浊液，搅拌下于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加入柠檬酸($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) 42.02 g。继续搅拌至生成凝胶。所得凝胶用玛瑙球磨粉碎，装入瓷坩埚。在流速为 $1\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 的99.999%氩气流中，以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持3 h，以相同速率升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持8 h。随炉自然冷却至室温，取出产物研细得所述磷酸铁锂。

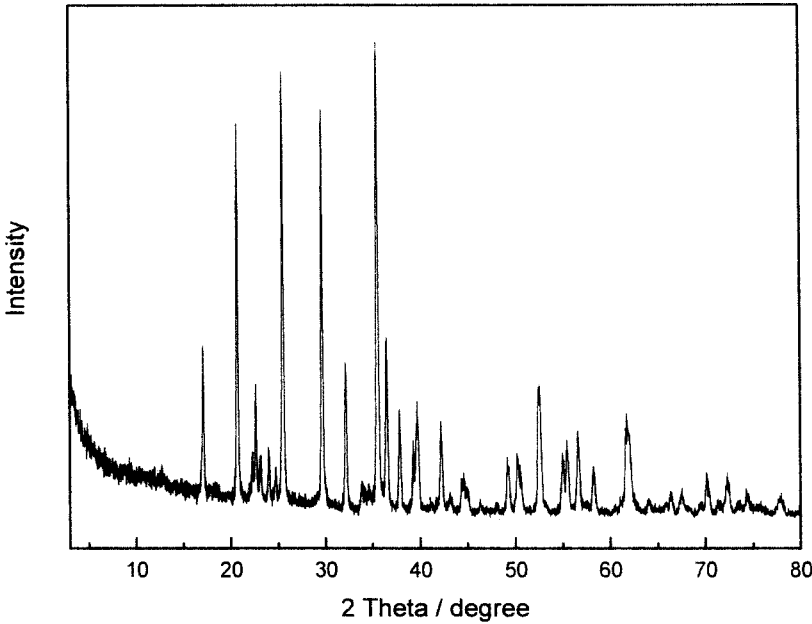


图 1

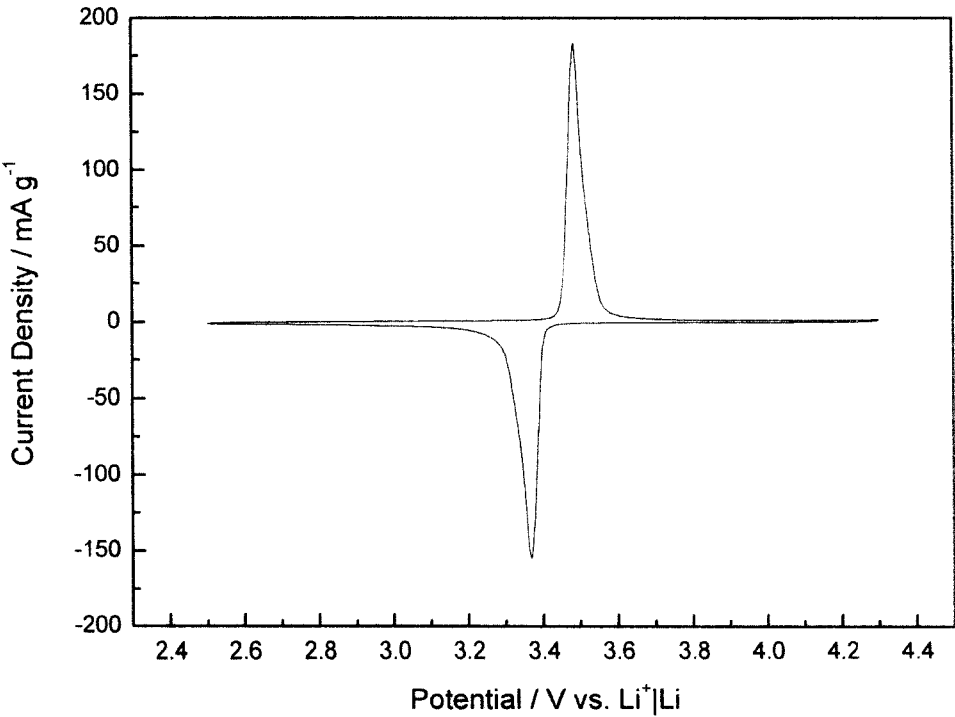


图 2

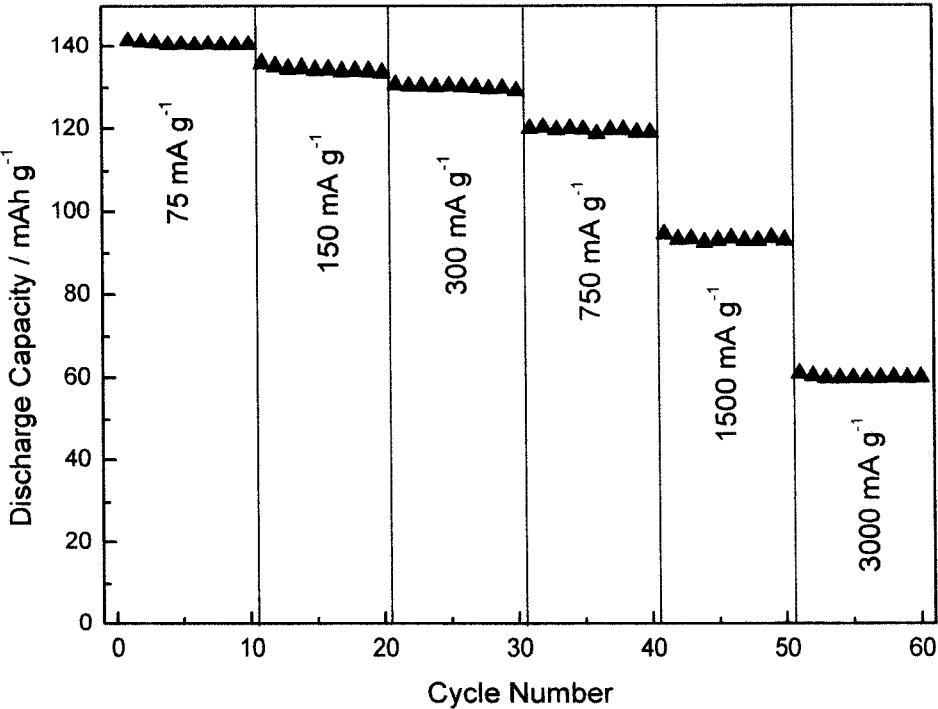


图 3