



(10) **DE 11 2013 002 485 B4** 2020.08.27

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2013 002 485.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CN2013/075363**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2013/170720**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.05.2013**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **21.11.2013**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **29.01.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **27.08.2020**

(51) Int Cl.: **H01M 4/1393 (2010.01)**
C01B 32/00 (2017.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
201210148114.1 14.05.2012 CN

(73) Patentinhaber:
**Guoguang Electric Company Limited,
Guangzhou, CN**

(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Hu, Guorong, c/o CENTRAL SOUTH UNIVERSITY,
Changsha, Hunan, CN; Cao, Yanbing, c/o
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY, Changsha,
Hunan, CN; Wu, Kaipeng, c/o CENTRAL SOUTH
UNIVERSITY, Changsha, Hunan, CN; Peng,
Zhongdong, c/o CENTRAL SOUTH UNIVERSITY,
Changsha, Hunan, CN; Du, Ke, c/o CENTRAL
SOUTH UNIVERSITY, Changsha, Hunan, CN**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von einem graphen-basierten LiFePO₄/C-Verbundmaterial**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von einem graphen-basierten LiFePO₄/C-Verbundmaterial, gekennzeichnet durch die Schritte:

1) Herstellung von einer mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung

Graphenoxid und Eisensalz werden in einem Massenverhältnis von 0,1 bis 0,3: 1 in deionisiertes Wasser gegeben, durch Ultraschall dispergiert, um eine mit Graphenoxid dispergierte Eisensalz-Lösung zu erhalten;

2) Herstellung von einem Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer

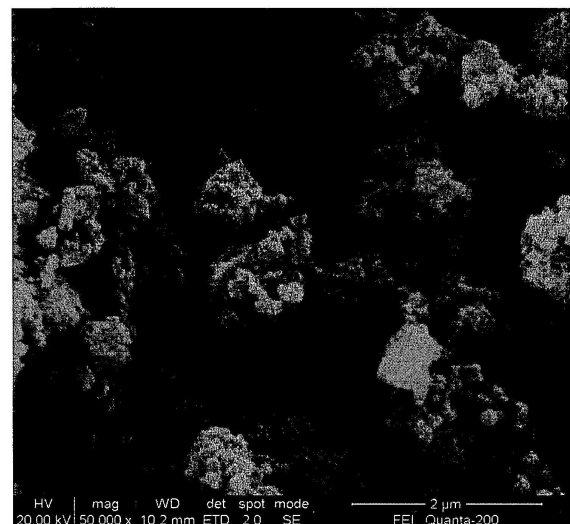
Die mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung herstellt in Schritt 1) wird mit einer Phosphat-Lösung oder Phosphorsäure-Lösung versetzt, um ein Reaktionsgemisch mit einem Molverhältnis von Fe: P= 1: 1 bis 1,2 zu erhalten, und anschließend wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 2 bis 4 eingestellt;

Es reagiert bei einer Temperatur von 60-80°C zur einer Emulsion, welche filtriert, gewaschen und getrocknet wird, um einen Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer herzustellen;

3) Herstellung von einem graphen-basierten LiFePO₄/C-Verbundmaterial

Der in Schritt 2) hergestellten Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer wird mit Lithiumsalz in einem Molverhältnis von

Li: Fe= 1 bis 1,05: 1 compoundiert, und das Compound wird dann nach der Hinzufügung einer Kohlenstoff-Quelle and Kugelmühle unter einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 600 bis 700 °C kalzinieren, um ein graphen-basierten LiFePO₄/C-Verbundmaterial zu erhalten.



(19)



Deutsches
Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2013 002 485 B4** 2020.08.27

(56) Ermittelter Stand der Technik:

WO	2012/ 040 920	A1
CN	102 148 371	A
CN	102 044 666	A

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kathodenmaterials der Lithium-Ionen-Batterie, insbesondere eines graphen-basierten LiFePO_4/C Verbundmaterials.

Stand der Technik

[0002] Energie ist eine wichtige materielle Grundlage für das menschliche Überleben und die Entwicklung der Gesellschaft. Mit der Entwicklung von Wirtschaft und Gesellschaft steigt die weltweite Nachfrage nach Energie. Im Fall der globalen Erwärmung und der nun verschlechterten ökologischen Umwelt, wird auf Lithium-Ionen-Batterien als eine grüne Energie immer mehr Aufmerksamkeit erregt.

[0003] Lithiumeisenphosphat wird industriell wichtiger aufgrund seines hohen Hochspannungsplattforms (3.4 ~ 3.5V), seiner hohen theoretischen Kapazität (von 170mAh/g), guter Zyklusleistung (mehr als 2000 Zyklus für LiFePO_4 synthetisiert unter optimierten Bedingungen), guter Stabilität, guter Hochtemperaturleistung, guter Sicherheitsleistung, einfaches Syntheseprozesses, Umweltfreundlichkeit, keines Gifts, reichlichen Rohstoffe und so weiter.

[0004] Der einzigartigen Struktur des Lithiumeisenphosphats verhindert aber den Transport von Elektronen, so dass die Elektronenleitfähigkeit des Lithiumeisenphosphats sehr niedrig ($10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) und daher seine elektrochemische Leistung schlecht ist. Oft wird durch das Beschichten von leitfähigen Kohlenstoffpartikeln an der Oberfläche der Lithiumeisenphosphat seine Leitfähigkeit erhöht. In CN101483236 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kathodenmaterials von Lithiumeisenphosphat/ Kohlenstoff-Verbundmaterial- in Lithium-Ionen-Batterie offenbart. Dabei werden Eisenoxidhydroxid, Lithiumsalz und Phosphat stöchiometrisch versetzt, eine passende Kohlenstoffquelle und eine flüssige Mahlmedium hinzugefügt und Kugelmahlen ausgeübt. Nach Trocknen reagiert die Mischung bei einer bestimmten Temperatur und schließlich ergibt sich Lithiumeisenphosphat/ Kohlenstoff-Verbundwerkstoff.

[0005] Graphen ist in den letzten Jahren ein sehr beliebtes neues Kohlenstoffmaterial, welches eine Dicke von nur 0.335 nm aufweist und eine einzigartige elektronische Struktur und elektrische Eigenschaften hat. Das Valenzband und Leitungsband der Energiebandstruktur von Graphen kreuzt an den sechs Ecken des Fermi-Niveaus, in diesem Sinne ist das Graphen ein Material ohne Energielücke und zeigt die metallische Eigenschaften. In einer einzelnen Schicht von Graphen stellt jedes Kohlenstoffatom eine nicht-bindenden Elektron zur Verfügung, die sich im Kristall

frei bewegen kann. Damit besitzt Graphen eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit. Typische elektronische Transportgeschwindigkeit in Graphen erreicht 1/300 der Lichtgeschwindigkeit, die viel schneller als die in einem allgemeinen Halbleiter. Daher ist es möglich ein graphen-modifiziertes Lithiumeisenphosphat Kathodenaktivmaterial zu entwickeln, um die hervorragende Leitfähigkeit von Graphen und die spezielle elektrochemische Leistung von Lithiumeisenphosphat passend zu kombinieren. So ist beispielsweise in CN101752561A ein graphen-modifiziertes Lithiumeisenphosphat Kathodenaktivmaterial, dessen Herstellungsverfahren und darauf basierende Lithium-Ionen-Sekundärbatterie offenbart. Dabei werden Graphen oder Graphenoxid und Lithiumeisenphosphat in einer wässrigen Lösung dispergiert, und durch Rühren und Ultraschall homogenisiert, gefolgt von Trocknen um mit Graphen oder Graphenoxid verbundenes Lithiumeisenphosphatmaterial zu erzeugen. Abschließend wird durch Hochtemperaturglühen ein nur einfach mit Graphen modifiziertes Lithiumeisenphosphat Kathodenaktivmaterial erhalten.

[0006] WO 2012/040920 A1 offenbart ein Lithiumeisenphosphat-Verbundmaterial, welches eine Partikelstruktur im Micrometerbereich hat, welches im Innern Körner von Lithiumeisenphosphat und Graphen in Nanometergröße enthält, und welches außerhalb Nanokohlenstoffpartikel umfasst.

[0007] CN 102044666 A betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumphosphat-Verbundmaterials für Lithiumzellen.

[0008] CN 102148371 A betrifft ein Graphen/Lithiumeisenphosphat-Verbundmaterial mit einer „Sandwich“-Struktur sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Technische Aufgabenstellung

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von einem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbund bereitzustellen, um die Nachteile des vorgenannten Stands der Technik, wie die schlechte Leitfähigkeit und Vergrößerungsleistung von Lithiumeisenphosphat-Kathodenmaterial, zu beseitigen.

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren gelöst, das folgende Schritte umfasst:

- 1) Herstellung von einer mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung Graphenoxid und Eisensalz werden in einem Massenverhältnis von 0,1 bis 0,3:

1 in deionisiertes Wasser gegeben, durch Ultraschall dispergiert, um eine mit Graphenoxid dispergierte Eisensalz-Lösung zu erhalten;

2) Herstellung von einem Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer

Die mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung herstellt in Schritt 1) wird mit einer Phosphat-Lösung oder Phosphorsäure-Lösung versetzt, um ein Reaktionsgemisch mit einem Molverhältnis von Fe: P= 1: 1 bis 1,2 zu erhalten, und anschließend wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 2 bis 4 eingestellt. Es reagiert bei einer Temperatur von 60-80 °C zur einer Emulsion, welche filtriert, gewaschen und getrocknet wird, um einen Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer herzustellen;

3) Herstellung von einem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial

Der in Schritt 2) hergestellten Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer wird mit Lithiumsalz in einem Molverhältnis von Li: Fe= 1 bis 1,05: 1 compoundiert, und das Compound wird dann nach der Hinzufügung einer Kohlenstoff-Quelle and Kugelmühle unter einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 600 bis 700 °C kalzinieren, um ein graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial zu erhalten.

[0011] Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung handelt es sich um Folgendes:

In Schritt 1) ist die Konzentration von Eisenionen in der mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung 0,5 bis 2 mol/L.

In Schritt 1) ist durch Ultraschall 2 bis 5 Stunden dispergiert.

[0012] In Schritt 2) dauert die Reaktion zur Bildung der Emulsion bei einer Temperatur von 60 bis 80°C 3 bis 6 Stunden; in Schritt 3) das Kalzinieren 5 bis 10 Stunden.

[0013] Prinzipiell wird erfindungsgemäß durch das Dispersion von Graphenoxid und Eisen(III)salz-Lösung mit Ultraschallsbehandlung das positiv geladene Fe^{3+} aufgrund von der elektrostatischen Kraft auf den Graphenoxidschichten adsorbiert. Fe^{3+} kommt mit zugegebenen Phosphat zur Fällungsreaktion und die daraus resultierenden Eisenphosphat-Kristalle bilden in-situ Keim und wachsen auf den Graphenoxidschichten. So ergibt sich dann Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer. In diesem Prozess stellt das Graphenoxid Vorlagen. Durch thermische Behandlung wird ein an der Oberfläche mit Kohlenstoff beschichtetes, graphen-modifizierten Lithiumeisenphosphat Kathodenmaterial hergestellt. Durch Graphen wird der Kontaktwiderstand zwischen den Partikeln von Lithiumeisenphosphat weitgehend reduziert,

so dass die Leitfähigkeit dieses Materials verbessert wird.

[0014] Weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung sind im Folgenden: da die Graphenoxidlösung und die Eisen(III)salzlösung auf molekularer Ebene vermischt werden und dann das an der Oberfläche von Graphenoxid in-situ gewachsene Eisenphosphat zum Lithiumeisenphosphat lithiiert wird, ist es vorteilhaft eine gleichmäßig verteilte Verbundstruktur von Graphen-Lithiumeisenphosphat zu erhalten. Nachdem das Eisenphosphat an der Graphenoxid-Oberfläche aufgeladen ist, werden die beiden integriert und daher das Aggregation von Graphenoxid verhindert. So begünstigt der Verbundvorläufer von Eisenphosphat und Graphenoxid die nachfolgenden Filtrierungs- und Waschvorgänge, was sehr nützlich für die industrielle Produktion ist.

[0015] Die ausführliche Verfahrensschritte der vorliegenden Erfindung umfassen:

1) Herstellung von einer mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung Graphenoxid und Eisensalz werden in einem Massenverhältnis von 0,1 bis 0,3:

1 in deionisiertes Wasser gegeben, und eine gemischte Lösung in einer Eisenion-Konzentration von 0,5-2 mol/L präpariert, und danach durch Ultraschall für 2 bis 5 Stunden dispergiert, um eine mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung zu erhalten.

2) Herstellung von einem Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer

Eine Phosphat-Lösung in derselben Konzentration wie die Eisenion-Konzentration in der mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung herstellt in Schritt 1) wird vorbereitet.

Die mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung, herstellt in Schritt 1), und die Phosphat-Lösung werden in einem Molverhältnis von Fe: P= 1: 1 bis 1,2 in einen Reaktor mit Rührer versetzt, und anschließend wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches mit einer basischen Lösung auf 2 bis 4 eingestellt. Es reagiert bei einer Temperatur von 60-80 °C für 3 bis 6 Stunden zur einer Emulsion, welche filtriert, gewaschen und im Trockenschrank von 80°C für 24 Stunden getrocknet wird, um einen Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer herzustellen.

3) Herstellung von einem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial

Der in Schritt 2) hergestellten Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer wird mit Lithiumsalz in einem Molverhältnis von Li: Fe= 1 bis 1,05: 1 compoundiert, und das Compound wird dann nach der Hinzufügung einer Kohlenstoff-Quelle and Kugelmühle unter einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 600 bis 700 °C kalzinieren, um ein graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial zu erhalten.

gelmühle unter einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 600 bis 700 °C für 5 bis 10 Stunden kalziniert, um ein graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial zu erhalten.

[0016] Bei bevorzugten Ausgangsstoffe der Erfindung handelt es sich um Folgendes:

Die Eisensalz-Lösung im Schritt 1) ist von Eisensulfat-, Eisenchlorid- und Eisennitratlösung ausgewählt; die Eisensalz-Lösung ist auch durch Oxidation von Eisen(II)sulfat, Eisen(II)chlorid oder Eisen(II)nitrat mit einem Überschuss an H_2O_2 erhältlich.

[0017] Die Phosphat-Lösung oder Phosphorsäure-Lösung im Schritt 2) ist von Phosphorsäure, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphat oder Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumphosphat abgeleitet.

[0018] Die basische Lösung im Schritt 2) ist von Natronlauge oder Ammoniaklösung in einer Konzentration von 0,5 bis 5 mol/L ausgewählt.

[0019] Das Lithiumsalz im Schritt 3) ist von Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid und Lithiumacetat ausgewählt.

[0020] Die Kohlenstoff-Quelle im Schritt 3) ist mindestens eine ausgewählt von Glucose, Saccharose, Fructose, Lactose, Zitronensäure, Stärke, Polyvinylalkohol, Polypropylen, Phenolharz; die wird in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf dem theoretischen Gewicht von Lithiumeisenphosphat zugesetzt.

[0021] Die reduzierende Atmosphäre im Schritt 3) ist ein Gasgemisch von Ar und H_2 in einem Volumenverhältnis von 90: 10 bis 95: 5, oder N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 90: 10 bis 95: 5.

[0022] Die vorteilhaften Wirkungen der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass durch die Kombination von der hervorragenden Leitfähigkeit von Graphen und der speziellen elektrochemischen Leistung von Lithiumeisenphosphat die Nachteile im Verfahren zur Herstellung von Lithiumeisenphosphat und die Probleme wie schlechte Leitfähigkeit und Zyklusleistung von Lithiumeisenphosphat Kathodenmaterial zu überwinden. Das Verfahren dieser Erfindung ist einfach, leicht zu kontrollieren und ausgezeichnet durch hohes spezifische Volumen, gute Zyklusleistung, gute Vergrößerungsleistung von dem graphen-modifizierten Lithiumeisenphosphat/Kohlenstoff-Verbundwerkstoff. So ist es besonders für Batterieanwendungen geeignet.

Figurenliste

Fig. 1 zeigt die SEM-Abbildung von dem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbund hergestellt in Beispiel 1.

Fig. 2 zeigt die XRD-Abbildung von dem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbund hergestellt in Beispiel 1.

Fig. 3 zeigt die Aufladung- und Entladungskurven von Lithium-Ionen-Batterie mit dem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbund hergestellt in Beispiel 2 als Kathodenmaterial bei verschiedenen Vergrößerungen.

Fig. 4 zeigt die Zyklusleistungskurven von Lithium-Ionen-Batterie mit dem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbund hergestellt in Beispiel 3 als Kathodenmaterial bei verschiedenen Vergrößerungen.

Ausführungsbeispiel

[0023] Die Erfindung wird anhand folgenden Beispielen näher erläutert, ohne aber die zu begrenzen.

Beispiel 1:

[0024] Graphenoxid und Eisensulfat werden in einem Massenverhältnis von Graphenoxid: Eisen-Element= 0,1: 1 in deionisiertes Wasser gegeben, um eine Gemischlösung mit einer Eisen-Konzentration von 1 mol/L vorzubereiten; anschließend wird diese Lösung unter Ultraschall für 3 Stunden dispergiert, um eine mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung zu erhalten.

[0025] Eine Phosphorsäurelösung von 1 mol/L wird vorbereitet.

[0026] Die vorgenannte mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung und die Phosphorsäurelösung werden in einem Molverhältnis von Fe: P= 1: 1,1 in einen Reaktor mit einem Rührer versetzt, die pH-Werte von der Reaktionslösung wird mit einer wässrige Ammoniaklösung von 1 mol/L auf 2,1 eingestellt, und dann reagiert das Reaktionsgemisch unter einer Temperatur von 60°C für 5 Stunden, um einer Emulsion zu erzeugen. Diese Emulsion wird filtriert, und der Filterkuchen wird gewaschen und bei 80 °C in einem Trockenofen für 24 Stunden getrocknet, so dass ein Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer entsteht.

[0027] Dieser Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer wird in einem Molverhältnis von Li: Fe= 1,05: 1 mit Lithiumcarbonat compounding, und das Compound wird dann nach der Hinzufügung einer 20 Gew.-% von Glucose (bezogen auf der theoretische Masse von Eisenphosphat) und Kugelmühle unter einer reduzierenden Atmosphäre von Ar: H_2 = 90: 10 (v/v) bei einer Temperatur von 650 °C für 8 Stunden kalziniert,

um ein graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial zu erhalten. Die SEM- und XRD-Abbildungen von in Beispiel 1 hergestellten Produkt in **Fig. 1** und **Fig. 2** zeigen feine Produktpartikeln, homogene Verteilung, regelmäßige Morphologie und deutliche Grenzfläche zwischen den Partikeln, was darauf hinweist, dass die Kornmorphologie voll gewachsen ist. In XRD-Abbildung ist die Charakterisierungsspeaks deutlich und keine Peaks für Verunreinigungen gefunden, und außerdem ist die Beugungsspeaks relativ scharf, was darauf hinweist, dass das synthetische Produkt gut kristallisiert.

Beispiel 2:

[0028] Graphenoxid und Eisensulfat werden in einem Massenverhältnis von Graphenoxid: Eisen-Element = 0,2: 1 in deionisiertes Wasser gegeben, um eine Gemischlösung mit einer Eisen-Konzentration von 0,5 mol/L vorzubereiten; anschließend wird diese Lösung unter Ultraschall für 3 Stunden dispergiert, um eine mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung zu erhalten.

[0029] Eine Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung von 0,5 mol/L wird vorbereitet.

[0030] Die vorgenannte mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung und die Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung werden in einem Molverhältnis von Fe: P = 1: 1 in einen Reaktor mit einem Rührer versetzt, die pH-Werte von der Reaktionslösung wird mit einer Natronlauge von 0,5 mol/L auf 2,5 eingestellt, und dann reagiert das Reaktionsgemisch unter einer Temperatur von 80°C für 3 Stunden, um einer Emulsion zu erzeugen. Diese Emulsion wird filtriert, und der Filterkuchen wird gewaschen und bei 80°C in einem Trockenofen für 24 Stunden getrocknet, so dass ein Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer entsteht.

[0031] Dieser Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer wird in einem Molverhältnis von Li: Fe = 1,02: 1 mit Lithiumcarbonat compounding, und das Compound wird dann nach der Hinzufügung einer 10 Gew.-% von Saccharose (bezogen auf der theoretische Masse von Eisenphosphat) und Kugelmühle unter einer reduzierenden Atmosphäre von Ar: H_2 = 95: 5 (v/v) bei einer Temperatur von 700 °C für 5 Stunden kalziniert, um ein graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial zu erhalten.

[0032] **Fig. 3** zeigt die Aufladung- und Entladungskurven von Lithium-Ionen-Batterie mit dem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbund hergestellt in Beispiel 2 als Kathodenmaterial bei verschiedenen Vergrößerungen. Unter 0,5C, 1C, 2C, 5C stehen die spezifischen Volumen der Entladung jeweils oberhalb 140 mA·h/g, 137 mA·h/g, 130 mA·h/g, 120 mA·h/g blei-

ben, und die Spannungsniveaus der Entladung bleiben stabil.

Beispiel 3:

[0033] Graphenoxid und Eisen(II)sulfat werden in einem Massenverhältnis von Graphenoxid: Eisen-Element = 0,3: 1 in deionisiertes Wasser gegeben und dann überschüssiges H_2O_2 zur Oxidation versetzt, um eine Gemischlösung mit einer Eisen-Konzentration von 2 mol/L vorzubereiten; anschließend wird diese Lösung unter Ultraschall für 3 Stunden dispergiert, um eine mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung zu erhalten.

[0034] Eine Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung von 2 mol/L wird vorbereitet.

[0035] Die vorgenannte mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung und die Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung werden in einem Molverhältnis von Fe: P = 1: 1 in einen Reaktor mit einem Rührer versetzt, die pH-Werte von der Reaktionslösung wird mit einer Natronlauge von 5 mol/L auf 2,5 eingestellt, und dann reagiert das Reaktionsgemisch unter einer Temperatur von 80 °C für 3 Stunden, um einer Emulsion zu erzeugen. Diese Emulsion wird filtriert, und der Filterkuchen wird gewaschen und bei 80 °C in einem Trockenofen für 24 Stunden getrocknet, so dass ein Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer entsteht.

[0036] Dieser Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer wird in einem Molverhältnis von Li: Fe = 1: 1 mit Lithiumcarbonat compounding, und das Compound wird dann nach der Hinzufügung einer 5 Gew.-% von Stärke (bezogen auf der theoretische Masse von Eisenphosphat) und Kugelmühle unter einer reduzierenden Atmosphäre von Ar: H_2 = 90: 10 (v/v) bei einer Temperatur von 600°C für 10 Stunden kalziniert, um ein graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial zu erhalten.

[0037] **Fig. 4** zeigt die Zyklusleistungskurven von Lithium-Ionen-Batterie mit dem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbund hergestellt in Beispiel 3 als Kathodenmaterial bei verschiedenen Vergrößerungen. Bei verschiedenen Vergrößerungen hat das Produkt eine gute Zyklusstabilität und reduzieren die spezifischen Volumen jeder Entladungszyklus von Kathodenmaterial nicht deutlich. Das spezifisches Entladungsvolumen bei 5C-Vergrößerung bleibt bei 125 mA·h/g konstant. Nach der Vergrößerungsteste wird es auf einer Vergrößerung von 0,2C rückgestellt und bleibt das Volumen noch stabil, was anzeigt, dass der Verbundwerkstoff eine gute strukturelle Stabilität besitzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von einem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial, **gekennzeichnet durch** die Schritte:

1) Herstellung von einer mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung

Graphenoxid und Eisensalz werden in einem Massenverhältnis von 0,1 bis 0,3: 1 in deionisiertes Wasser gegeben, durch Ultraschall dispergiert, um eine mit Graphenoxid dispergierte Eisensalz-Lösung zu erhalten;

2) Herstellung von einem Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer

Die mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung herstellt in Schritt 1) wird mit einer Phosphat-Lösung oder Phosphorsäure-Lösung versetzt, um ein Reaktionsgemisch mit einem Molverhältnis von $\text{Fe}:\text{P} = 1:1$ bis $1,2$ zu erhalten, und anschließend wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 2 bis 4 eingestellt; Es reagiert bei einer Temperatur von $60\text{--}80^\circ\text{C}$ zur einer Emulsion, welche filtriert, gewaschen und getrocknet wird, um einen Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer herzustellen;

3) Herstellung von einem graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial

Der in Schritt 2) hergestellten Eisenphosphat/Graphenoxid-Vorläufer wird mit Lithiumsalz in einem Molverhältnis von $\text{Li}:\text{Fe} = 1$ bis $1,05:1$ compoundiert, und das Compound wird dann nach der Hinzufügung einer Kohlenstoff-Quelle and Kugelmühle unter einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 600 bis 700°C kalzinieren, um ein graphen-basierten LiFePO_4/C -Verbundmaterial zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt 1) die Konzentration von Eisenionen in der mit Graphenoxid dispergierten Eisensalz-Lösung $0,5$ bis 2 mol/L ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt 1) durch Ultraschall 2 bis 5 Stunden dispergiert ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt 2) die Reaktion zur Bildung der Emulsion bei einer Temperatur von 60 bis 80°C 3 bis 6 Stunden dauert; in Schritt 3) das Kalzinieren 5 bis 10 Stunden dauert.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Eisensalz-Lösung im Schritt 1) eine ausgewählt von Eisensulfat-, Eisenchlorid- und Eisennitrat-Lösung umfasst; die Eisensalz-Lösung auch durch Oxidation von Eisen(II)sulfat, Eisen(II)chlorid oder Eisen(II)nitrat mit einem Überschuss an H_2O_2 erhältlich ist.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Phosphat-Lösung oder die Phosphorsäure-Lösung im Schritt 2) von Phosphorsäure, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Di-

natriumhydrogenphosphat, oder Natriumphosphat abgeleitet ist.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei im Schritt 2) der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch eine basische Lösung eingestellt wird, wobei die basische Lösung aus Natronlauge, Natriumcarbonat- oder Ammoniaklösung ausgewählt ist und die Konzentration davon $0,5$ bis 5 mol/L ist.

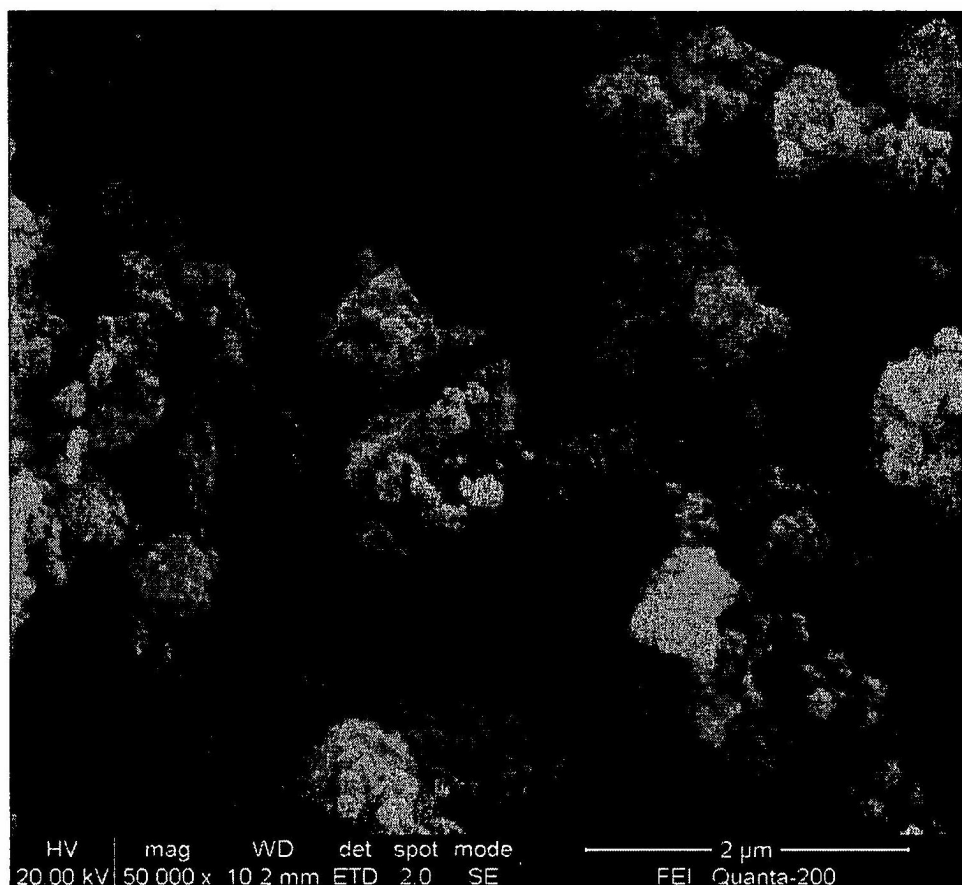
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Lithiumsalz im Schritt 3) von Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid und Lithiumacetat ausgewählt ist.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Kohlenstoff-Quelle im Schritt 3) mindestens eine ausgewählt von Glucose, Saccharose, Fructose, Lactose, Zitronensäure, Stärke, Polyvinylalkohol, Polypropylen, Phenolharz ist; die in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf dem theoretischen Gewicht von Lithiumeisenphosphat zugesetzt wird.

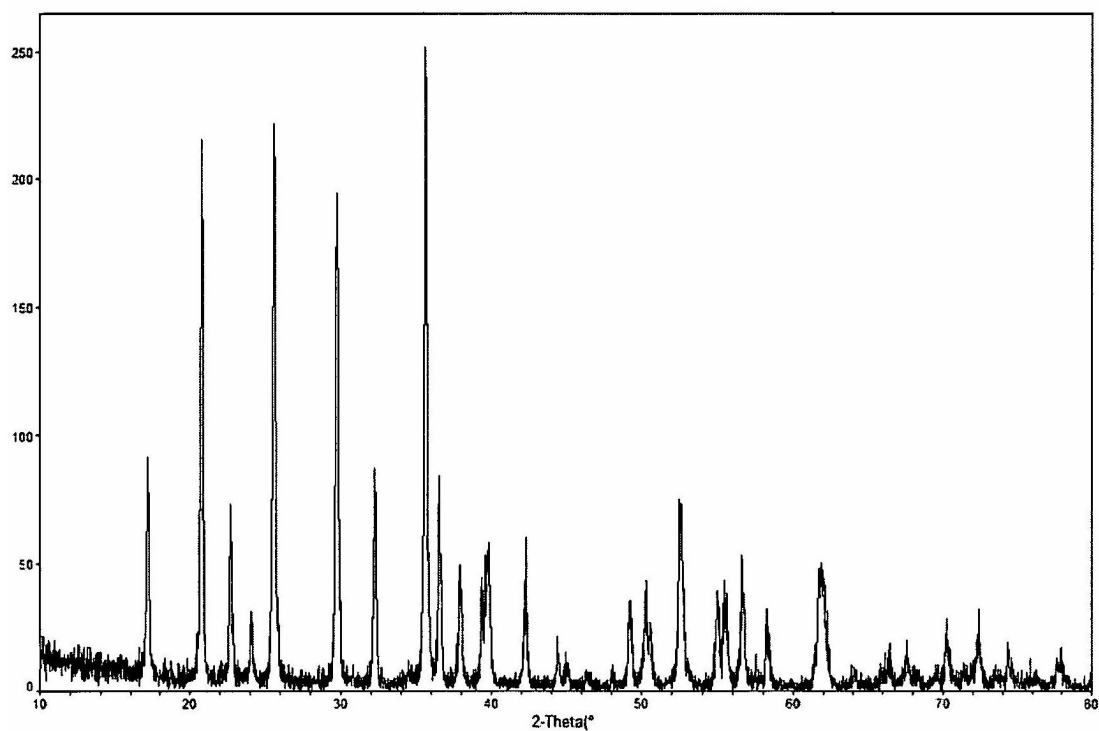
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei die reduzierende Atmosphäre im Schritt 3) ein Gasgemisch von Ar und H_2 in einem Volumenverhältnis von $90:10$ bis $95:5$, oder N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von $90:10$ bis $95:5$ ist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

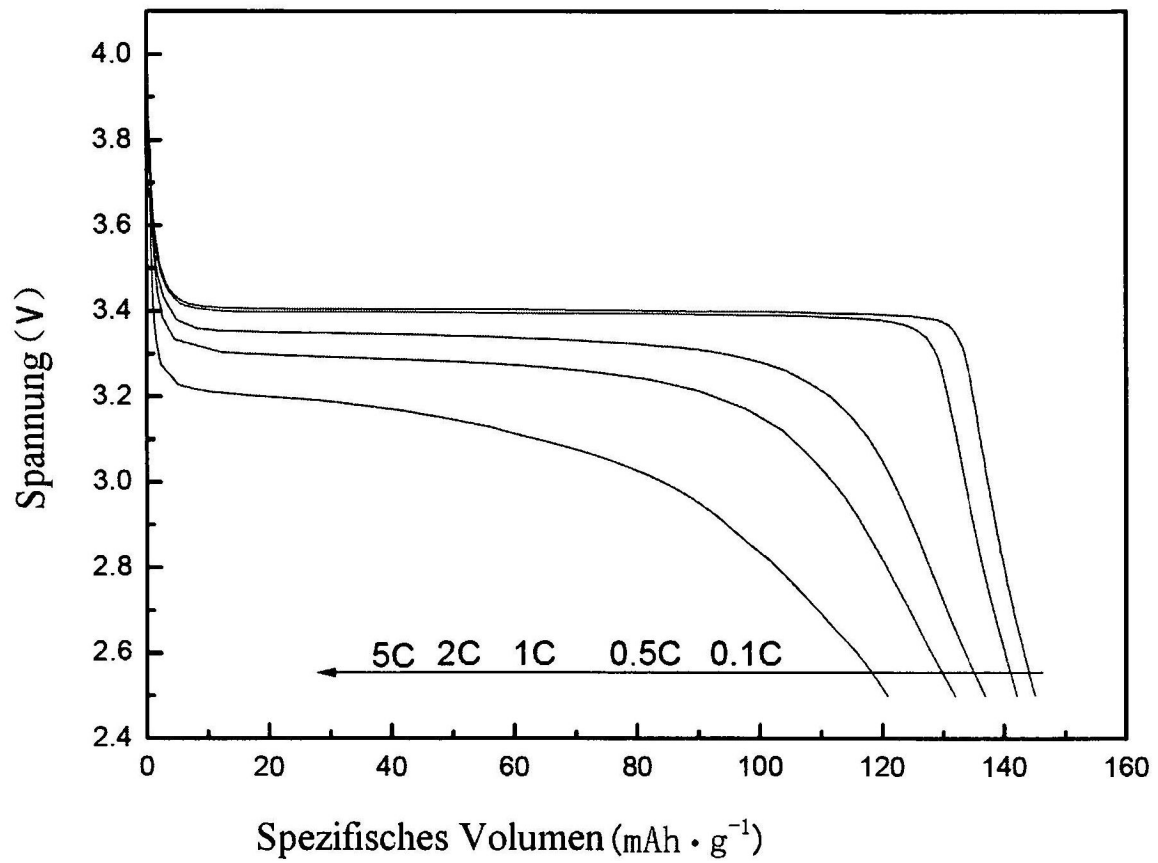
Anhängende Zeichnungen



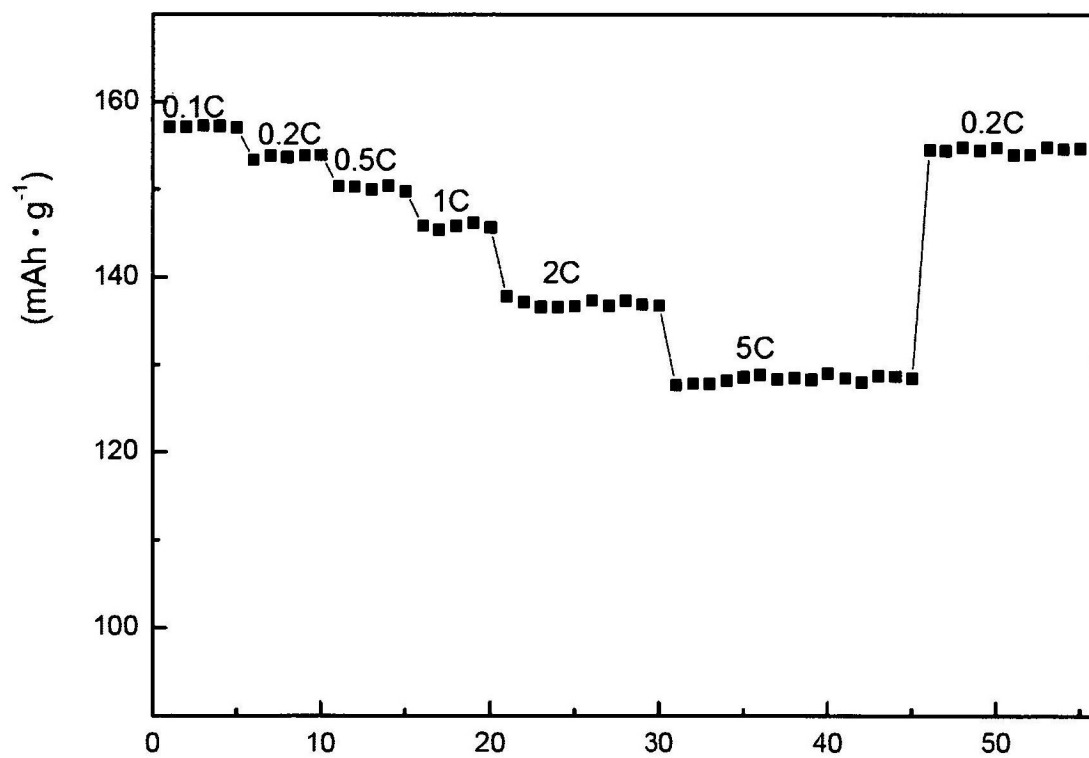
Figur 1|



Figur 2



Figur 3



Figur 4