



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102315444 B

(45) 授权公告日 2016.01.20

(21) 申请号 201010226061.1

H01M 10/0525(2010.01)

(22) 申请日 2010.07.08

H01M 10/0566(2010.01)

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(56) 对比文件

CN 101641814 A, 2010.02.03, 说明书第0002,0059--0082段.

CN 101641814 A, 2010.02.03, 说明书第0002,0059--0082段.

(72) 发明人 刘兆平 唐长林 张建刚 马池周旭峰

CN 1424980 A, 2003.06.18, 说明书第6页第15~16行,第9页第12~15行,第17页第3~8行,第10页第24~30行,实施例4.

(74) 专利代理机构 北京中政联科专利代理事务所(普通合伙) 11489

JP 特开 2008-159495 A, 2008.07.10, 说明书第0004,0006-0007段.

代理人 郭晓华

审查员 韩建华

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/1397(2010.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/136(2010.01)

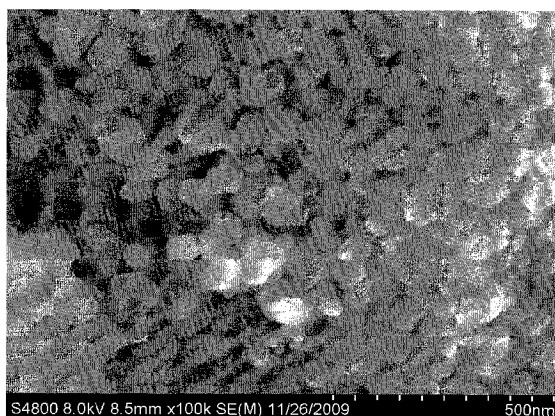
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种纳米改性聚阴离子正极活性材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纳米化聚阴离子正极活性材料及其制备方法以及基于该正极活性材料的锂离子二次电池。所述正极活性材料是将多种含金属离子源、聚阴离子前驱体和含锂的前驱体按一定比例通过固相或液相的方式均匀混合,然后干燥,再通过热处理手段控制晶体生长,得到纳米化程度较高的聚阴离子正极活性材料,聚阴离子材料的分子式为 $\text{Li}_m\text{M}_n\text{X}_p\text{O}_q$, m 、 n 、 p 、 q 为小于10的任意正数, M 为一种或多种金属, $X = \text{P}$ 、 Si 、 S 、 As 、 Mo 和 W 等的一种或多种。本发明制备方法操作简便,易于规模化生产。基于该正极活性材料的锂离子二次电池具有容量高、倍率放电性能及循环稳定性出色等优点。



1. 一种纳米化聚阴离子正极活性材料的制备方法,其特征在于步骤为:将含不同晶相、不同结晶温度的含金属离子、含聚阴离子、含锂的前驱体和掺杂离子化合物按一定比例通过固相或液相的方式均匀混合,然后通过固相法生长或液相法生长得到聚阴离子材料前驱体,再通过热处理手段控制晶体生长,得到纳米化的聚阴离子正极活性材料,其中聚阴离子材料的分子式为 $Li_mM_nX_pO_q$,其中 m 、 n 、 p 、 q 的取值范围为小于10的任意正数, M 为金属元素铁、钒、锰, X 为元素磷;锂盐、金属离子盐及聚阴离子盐的摩尔比例为 $(0.7 \sim 3) : (0.6 \sim 2) : (0.5 \sim 3)$ 之间,掺杂离子可占反应物含量的0.01-50% (质量)之间;

所述的热处理采取分段逐级升温,所述分段逐级升温过程为先于 350°C 预处理1小时~4小时,然后在 $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 下热处理1小时~10小时,随后在 $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 下热处理1小时~10小时,最后在 $550^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下热处理1小时~10小时,并且所述热处理在氩气、氦气、氟气、氯气、氙气、氪气或氮气中的一种或几种惰性气氛下,或者在氢气或一氧化碳的还原性气氛下进行。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的含锂的前驱体为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂、溴化锂、氟化锂、氮化锂、磷酸氢二锂、磷酸二氢锂和磷酸锂中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的含金属离子的前驱体为与终产物聚阴离子化合物相关金属碳酸盐、金属醋酸盐、金属硝酸盐、金属磷酸盐、金属钒酸盐、金属钨酸盐、有机金属盐、金属硅酸盐、金属钼酸盐、金属砷酸盐及其金属氧化物中的一种或几种的组合,金属离子包括过渡族元素、稀土元素、主族元素中能形成各种聚阴离子型化合物材料的化合物;掺杂金属离子至少包括Ti、Sc、Ge、Al、Zr、Mn、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Ag、Sn、Pb中的一种或几种;其中前驱体中至少包括金属元素相同而金属化合物不同两种以上化合物的组合;或包含至少阴离子相同而阴离子的盐不同的两种以上化合物的组合。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述固相法生长是通过干燥处理,所述液相法生长为直接置于热反应器中进行,其中,所述干燥处理为喷雾干燥、真空抽滤干燥或直接加热干燥。

一种纳米改性聚阴离子正极活性材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储能材料技术领域,具体涉及一种正极活性材料和相关制备方法及高性能锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 与电动汽车、电动工具相关的关键技术之一是储能技术。目前,具有商业价值且综合性能优异的储能技术是动力锂电池技术,锂离子电池具有工作电压高、比能量高、循环寿命长、重量轻、自放电少、无记忆效应、性能价格比高等优点,已成为高功率电动车辆、人造卫星、航空航天等领域的可充式电源的主要选择对象。因此,锂离子电池及其相关材料已成为世界各国科研人员的研究热点之一。其中正极材料由于其价格偏高、比容量偏低、性能要求苛刻而成为制约锂离子电池被大规模推广应用的瓶颈。

[0003] 目前市场上较为成熟的锂电池商品多采用 LiCoO_2 材料作为正极,然而在面对大功率用电器如电动汽车时, LiCoO_2 存在热稳定性不够、易于爆炸等安全隐患。此时聚阴离子化合物(如 LiFePO_4) 凸显出一定的安全优势,例如聚阴离子型化合物采用阴离子结构单元 $(\text{XO}_m)^n$ ($X = \text{P}, \text{Si}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}$ 和 W 等) 代替层状 LiCoO_2 结构中的氧,可以有效防止充放电过程中氧气的释放,提高安全性能。聚阴离子型正极材料 $(\text{Li}_m\text{M}_n\text{X}_p\text{O}_q)$, m, n, p, q 为任意数, M 为一种或多种金属, $X = \text{P}, \text{Si}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}$ 和 W 等的一种或多种) 主要包括 LiMXO_4 (橄榄石型)、 Li_mMnXO_4 (NASICON 型或单斜晶型)、 $\text{Li}_m\text{M}_n\text{XO}_5$ 、 $\text{Li}_m\text{M}_n\text{XO}_6$ 和 $\text{Li}_m\text{M}_n\text{X}_2\text{O}_7$ 等 5 种类型。橄榄石型锂离子电池正极材料 LiMPO_4 主要包括 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 , 其中 LiFePO_4 材料改性后性能优异;具有棱方晶型或单斜晶型的 $\text{Li}_m\text{M}_n\text{XO}_4$ 主要包括 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_7)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[10]、 $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_m\text{M}_n\text{XO}_5$ 系列材料主要有 VOPO_4 、 LiTiPO_5 、 NbPO_5 、 TiSO_5 和 $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ 等^[17-19];具有 $\text{Li}_m\text{M}_n\text{XO}_6$ 结构的化合物如单斜 LiVMO_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) 属于钛铈矿(brannerite) 化合物, $\text{Li}_m\text{M}_n\text{X}_2\text{O}_7$ 型正极材料如 LiFeP_2O_7 、 $\text{LiFeAs}_2\text{O}_7$ 等。

[0004] 该系列材料有两个突出优点:第一,材料的晶体框架结构稳定,即便是大量锂离子脱嵌 ($\Delta x \rightarrow 1$), 这一点与金属化合物型正极材料有较大的不同;第二,易于调变材料的放电电位平台。但是,聚阴离子型正极材料的缺点是电导率比较低,材料的大电流放电性能较差,颗粒纳米化是改善电导率有效方法。然而在制备过程中,尤其是高温热处理时,由于热处理温度较高,聚阴离子材料容易长大,进而影响材料电导率。

[0005] 目前聚阴离子正极材料纳米化的方法有研磨粉碎法、加入表面活性剂、碳材料包覆等,这些方法或成本偏高,或影响材料理化性能如振实密度、比容量等。采用不同晶化温度前驱体材料,形成异相晶界,在材料结晶生长过程中,可以减少同相材料的有效接触,阻碍晶体生长,通过逐级控制温度,最终使预反应物分阶段充分反应。该方法在成本和操作工艺上简单、方便,不引入其他杂质,既促进材料的进一步纳米化,又保证了材料的理化性能。因此采用异相晶界控制聚阴离子材料生长,可以有效实现材料纳米化,有望在聚阴离子改性方面得到广泛应用。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的第一个技术问题是提供一种高性能的纳米改性聚阴离子正极活性材料。

[0007] 本发明所要解决的第二个技术问题是提供一种利用异相材料晶界,控制晶体生长的纳米改性聚阴离子正极活性材料的制备方法。

[0008] 本发明所要解决的第三个技术问题是提供一种具有纳米改性聚阴离子正极活性材料的高性能锂离子二次电池。

[0009] 本发明为解决上述第一个技术问题所采用的技术方案为:一种纳米化聚阴离子正极活性材料,其特征在于所述正极活性材料为纳米化改性的聚阴离子材料,所述聚阴离子材料的分子式为: $\text{Li}_m\text{M}_n\text{X}_p\text{O}_q$,其中 m、n、p、q 为任意正数, M 为一种或多种金属元素, X 为 P、Si、S、As、Mo 和 W 的一种或多种元素,所述聚阴离子材料为单一相或多元复合聚阴离子材料。

[0010] 聚阴离子材料前驱体是将含不同晶相、不同结晶温度的含金属离子、含聚阴离子、含锂的前驱体和掺杂离子化合物按一定比例通过固相或液相的方式均匀混合,然后通过固相法生长或液相法生长得到。

[0011] 所述聚阴离子材料的分子式中的 m、n、p、q 的取值范围优选为小于 10 的任意正数。

[0012] 所述纳米改性聚阴离子正极活性材料颗粒尺寸可低于 100 纳米,尺寸均一,一致性好,电化学性能优异。以磷酸铁锂材料为例,材料平均尺寸约为 100 纳米,化成时比容量超过 155mAh/g, 10C 倍率充放电容量达 100mAh/g, 10C 充放电循环 2000 次容量保持率达 90%。

[0013] 本发明为解决上述第二个技术问题所采用的技术方案为:一种纳米改性聚阴离子正极活性材料的制备方法,其特征在于步骤为:将含不同晶相、不同结晶温度的含金属离子、含聚阴离子、含锂的前驱体和掺杂离子化合物按一定比例通过固相或液相的方式均匀混合,然后通过固相法生长或液相法生长得到聚阴离子材料前驱体,再通过热处理手段控制晶体生长,得到纳米化的聚阴离子正极活性材料,其中聚阴离子材料的分子式为: $\text{Li}_m\text{M}_n\text{X}_p\text{O}_q$,其中 m、n、p、q 为任意正数, M 为一种或多种金属元素, X 为 P、Si、S、As、Mo 和 W 的一种或多种元素;锂盐、金属离子盐及聚阴离子盐的摩尔比例为 (0.7 ~ 3) : (0.6 ~ 2) : (0.5 ~ 3) 之间,掺杂离子可占反应物含量的 0.01-50% (质量) 之间。

[0014] 所述聚阴离子材料的分子式中的 m、n、p、q 的取值范围优选为小于 10 的任意正数。

[0015] 所述的含锂的前驱体为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂、溴化锂、氟化锂、氮化锂、磷酸氢二锂、磷酸二氢锂、磷酸锂中的一种或几种的组合。

[0016] 所述的金属离子源前驱体为与终产物聚阴离子化合物相关金属碳酸盐、金属醋酸盐、金属硝酸盐、金属磷酸盐、金属钒酸盐、金属钨酸盐、有机金属盐、金属硅酸盐、金属钼酸盐、金属砷酸盐等及其金属氧化物中的一种或几种的组合,金属离子包括过渡族元素、稀土元素、主族元素中能形成各种聚阴离子型化合物材料的,掺杂金属离子至少包括 Ti、Sc、Ge、Al、Zr、Mn、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Ag、Sn、Pb 中的一种或几种;其中前驱体中至少包括金属元素相同而金属化合物不同两种以上化合物的组合;或包含至少阴离子相同而阴离子的盐不同的两种以上化合物的组合。

[0017] 所述的混合方法包括液相溶解、固相混合等,所述的固相混合采用球磨等机械方

法进行,所述的液相混合可在水或极性有机溶剂中通过球磨、砂磨或机械搅拌的方式进行。液相溶解、固相混合为传统的工艺方法。

[0018] 所述固相法生长是通过干燥处理制备聚阴离子材料前躯体,所述液相法生长为直接置于热反应器中进行,一定条件下制备所需聚阴离子化合物。其中,所述干燥处理为喷雾干燥、真空抽滤干燥或直接加热干燥。固相法生长和液相法生长为通常所使用的固相 烧结、水热法、溶胶凝胶法、共沉淀法等。

[0019] 所述的热处理在氩气、氦气、氖气、氪气、氙气、氡气或氮气中的一种或几种等惰性气氛下进行,退火温度在 200 ~ 900°C 之间,退火时间在 2 ~ 48 小时之间。

[0020] 所述的热处理还可以在还原性气氛如氢气、一氧化碳等中的一种或几种中进行,退火温度在 200 ~ 900°C 之间,退火时间在 2 ~ 48 小时之间。

[0021] 所述的热处理的时间和温度可以分段进行,具体依据被反应物各自的结晶温度和反应温度而定。其中被反应物各自的结晶温度和反应温度可根据综合热分析得到。

[0022] 所述的制备方法还可以包括材料的后处理工艺,如气流粉碎、整形。

[0023] 本发明为解决上述第三个技术问题所采用的技术方案为:一种高性能锂离子二次电池,包括正极片、负极片、位于正极片与负极片之间的隔膜和非水电解液,其特征在于:所述的正极片由涂布于正极集流体上的一层正极活性材料构成,正极活性材料为纳米化的聚阴离子材料,所述聚阴离子材料的分子式为: $\text{Li}_m\text{M}_n\text{X}_p\text{O}_q$, 其中 m 、 n 、 p 、 q 为任意正数, M 为一种或多种金属元素, X 为 P、Si、S、As、Mo 和 W 的一种或多种元素。

[0024] 所述聚阴离子材料为单一相或多元复合聚阴离子材料。

[0025] 聚阴离子材料前躯体是将含不同晶相、不同结晶温度的含金属离子、含聚阴离子、含锂的前躯体和掺杂离子化合物按一定比例通过固相或液相的方式均匀混合,然后通过固相法生长或液相法生长得到。

[0026] 所述聚阴离子材料的分子式中的 m 、 n 、 p 、 q 的取值范围优选为小于 10 的任意正数。

[0027] 锂离子二次电池的制作采用传统的工艺路线进行:

[0028] 正极的制备方法为将正极活性材料与导电剂和粘结剂共混于溶剂中,混合均匀后涂布于集流体上,干燥后形成正极片。此处所用正极活性材料为纳米化聚阴离子化合物。导电剂可以为导电碳材料,如导电碳黑、Super P,集流体为铝箔。

[0029] 负极的制备方法为将负极活性材料与粘结剂共混于溶剂中,混合均匀后涂布于集流体上,干燥后形成负极片。负极活性材料可以为金属锂;碳材料,如石墨、热解碳、焦炭、碳纤维或者高温烧结的有机高分子化合物等;钛酸锂;或者能与锂形成合金的材料,其中包括金属元素(如 Mg、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、或者 Y 等),含 Si 和 Sn 的合金(如 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 或 ZnSi_2 等);及其他活性材料,如 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 、或者 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 SnO_x ($0 < x \leq 2$)、 LiSiO 或者 LiSnO 等。集流体为铜箔或镍箔。

[0030] 隔膜位于正极片与负极片之间,为一类多孔的高分子薄膜,如微孔聚丙烯薄膜等。非水电解液由非水溶剂和电解质构成。其中非水溶剂为碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ 丁内酯、环丁砜、甲基环丁砜、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、甲基丙酸、甲基丁酸、乙腈、丙腈、苯甲醚、醋酸酯、

乳酸酯和丙酸酯等中的一种或几种的混合物。电解质为含锂的盐、如 LiCl、LiBr、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂ 或者 LiB(C₆H₅)₄ 等。

[0031] 与现有技术相比,本发明的优点在于:本发明采用多种不同相、不同晶化温度的前驱体混合物,在热处理过程中,易晶化化合物受难晶化化合物影响,首先形成纳米颗粒,在进一步升温时,难晶化材料受已晶化的易晶化材料晶界影响,也逐渐形成纳米颗粒。这种在不同温度段逐级控制晶体生长的方法有效实现材料纳米化,提高聚阴离子材料的电导率,尤其是离子电导率,从而进一步提高复合电极材料的电化学性能,尤其适合在大倍率充放电中的应用。此外,本发明的合成工艺简便,易于规模化的制备与应用。结果表明,纳米化聚阴离子正极活性材料具有出色的高倍率充放电性能和循环稳定性,以磷酸铁锂材料为例,材料平均尺寸约为 100 纳米,化成时比容量超过 155mAh/g,10C 倍率充放电容量达 100mAh/g,10C 充放电循环 2000 次容量保持率达 90%。

附图说明

[0032] 图 1 为磷酸铁锂 (a) 及磷酸锰锂 (b) 材料的 XRD 图;

[0033] 图 2a、2b 为纳米磷酸铁锂材料的 SEM 图及磷酸锰锂材料的 SEM 图。

具体实施方式

[0034] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0035] 第一步、前驱体控制

[0036] 根据终产物中所需聚阴离子化合物的组分,将含金属元素、含聚阴离子和含锂的前驱体及掺杂离子化合物等采用固相或液相机械混合的方法均匀混合。固相法生长时,需通过干燥(对于液相混合体系)等处理手段得到前驱体材料。液相法生长时,可直接置于热反应器中。

[0037] 以制备磷酸铁锂为例。需所述铁源、磷源或锂源三者中,至少其中某源中含有两种及以上化合物。例如,铁源中含草酸亚铁和氧化铁的混合物,或磷源中含磷酸铁和五氧化二磷的混合物,或同时包括草酸亚铁、氧化铁、磷酸铁、五氧化二磷中的几种化合物。其他物质也是类似的。同时还要求在热处理过程中,各前驱体晶化成磷酸铁锂的温度不同,如草酸亚铁在 400 摄氏度左右逐渐晶化成磷酸铁锂,而氧化铁需在 500 摄氏度左右才能晶化成磷酸铁锂,因此两者组合较为合适。

[0038] 所述的含铁前驱体为铁、氧化亚铁、三氧化二铁、硫酸亚铁、磷酸铁、硝酸亚铁、磷酸亚铁、草酸亚铁、醋酸亚铁、柠檬酸亚铁中的一种或几种的组合。

[0039] 所述的含磷前驱体为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢锂、磷酸亚铁铵、五氧化二磷中的一种或几种的组合。

[0040] 所述的含锂前驱体为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、硝酸锂、磷酸二氢锂、磷酸锂中的一种或几种的组合。

[0041] 第二步、晶体生长控制

[0042] 通过在前驱体中引入不同的化合物,由于各化合物的反应并转化成聚阴离子化合物的晶化温度不同,因此在利用温度控制晶体生长时,需分段逐级升温。在较低温度下,由于难晶化材料的空间阻隔作用,易晶化材料晶化并形成纳米化晶界;在进一步升温时,由于

易晶化材料的晶界阻碍作用,难晶化材料也生长成纳米材料。这种逐级升温的方法与一步升温法不同,各级温度范围需依据具体的前驱体材料而定。

[0043] 第三步、以纳米化改性聚阴离子及其复合物正极活性材料的高性能锂离子二次电池的制作

[0044] 锂离子二次电池的制作采用传统的工艺路线进行。电池由正极、负极、隔膜及非水电解液构成。

[0045] 正极的制备方法为将正极活性材料与导电剂和粘结剂共混于溶剂中,混合均匀后涂布于集流体上,干燥后形成正极片。此处所用正极活性材料为纳米化改性聚阴离子及其复合物材料。导电剂可以为导电碳材料,如导电碳黑、Super P,集流体为铝箔。

[0046] 负极的制备方法为将负极活性材料与粘结剂共混于溶剂中,混合均匀后涂布于集流体上,干燥后形成负极片。负极活性材料活性材料可以为金属锂;碳材料,如石墨、热解碳、焦炭、碳纤维及高温烧结的有机高分子化合物等;能与锂形成合金的材料,其中包括金属元素(如Mg、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、或者Y等),含Si和Sn的合金(如 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 或者 ZnSi_2 等);及其他活性材料,如 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 、或者 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 SnO_x ($0 < x \leq 2$)、 LiSiO 或者 LiSnO 等。集流体为铜箔或镍箔。

[0047] 隔膜位于正极片与负极片之间,为一类多孔的高分子薄膜,如微孔聚丙烯薄膜等。非水电解液由非水溶剂和电解质构成。其中非水溶剂为碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ 丁内酯、环丁砜、甲基环丁砜、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、甲基丙酸、甲基丁酸、乙腈、丙腈、苯甲醚、醋酸酯、乳酸酯和丙酸酯等中的一种或几种的混合物。电解质为含锂的盐、如 LiCl 、 LiBr 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或者 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 等。

[0048] 实施例 1

[0049] 第一步,将草酸亚铁、氧化铁和磷酸二氢锂按摩尔比 0.9 : 0.1 : 1 的比例分散于一定量的水中,并加入上述固体质量 20% 的蔗糖,固含量为 20%,然后再球磨机中以 500 转/分的速度球磨 20 小时,固体与球珠质量比为 1 : 10。将该混合物通过喷雾干燥得到复合电极材料前驱体。

[0050] 第二步,将此前驱体粉末在氩气保护于 350℃ 预处理 1-4 小时,然后在 400-450℃ 下热处理 1-10 小时,随后在 450-550℃ 下热处理 1-10 小时,最后在 550-900℃ 下热处理 1-10 小时得到纳米磷酸铁锂聚阴离子材料。

[0051] 第三步,将纳米磷酸铁锂聚阴离子正极活性材料与导电剂 Super P 和粘结剂聚偏氟乙烯按质量比 80 : 15 : 5 的比例于氮甲基吡咯烷酮中混合均匀,并涂布在铝箔上,80℃ 下干燥得到正极片。随后以锂片为负极,微孔聚丙烯薄膜为隔膜,1mol/L 的 LiPF_4 非水溶液(溶剂为等体积的碳酸二甲酯和碳酸二丙酯的混合溶剂)为电解液,与此正极片组装,制备锂离子二次电池。

[0052] 实施例 2

[0053] 第一步,将草酸亚铁、氧化铁和磷酸二氢锂按摩尔比 0.5 : 0.5 : 1.0 的比例分散于一定量的水中,固含量为 20%,然后再球磨机中以 500 转/分的速度球磨 20 小时,固体与

球珠质量比为 1 : 10。将该混合物通过喷雾干燥得到复合电极材料前驱体。

[0054] 第二步与实施例 1 第二步相同,制备得到掺杂的纳米聚阴离子磷酸铁锂电极材料。

[0055] 后续步骤与实施例 1 中的第三步相同。

[0056] 实施例 3

[0057] 第一步,将草酸亚铁、氧化铁和磷酸二氢锂按摩尔比 0.1 : 0.9 : 1.0 的比例分散于一定量的水中,固含量为 20%,然后再球磨机中以 500 转 / 分的速度球磨 20 小时,固体与球珠质量比为 1 : 10。将该混合物通过喷雾干燥得到复合电极材料前驱体。

[0058] 第二步与实施例 1 第二步相同,制备得到掺杂的纳米聚阴离子磷酸铁锂电极材料。

[0059] 后续步骤与实施例 1 中的第三步相同。

[0060] 实施例 4

[0061] 第一步,将草酸亚铁、磷酸铁、氢氧化锂和磷酸二氢锂按摩尔比 0.9 : 0.1 : 0.1 : 0.9 的比例分散于一定量的水中,固含量为 20%,然后再球磨机中以 500 转 / 分的速度球磨 20 小时,固体与球珠质量比为 1 : 10。将该混合物通过喷雾干燥得到复合电极材料前驱体。

[0062] 第二步与实施例 1 第二步相同,制备得到掺杂的纳米聚阴离子磷酸铁锂电极材料。

[0063] 后续步骤与实施例 1 中的第三步相同。

[0064] 实施例 5

[0065] 第一步,将草酸亚铁、磷酸铁、氢氧化锂、钛酸四丁酯和磷酸二氢锂按摩尔比 0.89 : 0.1 : 0.1 : 0.01 : 0.9 的比例分散于一定量的水中,并加入上述固体质量 20% 的蔗糖,固含量为 20%,然后再球磨机中以 500 转 / 分的速度球磨 20 小时,固体与球珠质量比为 1 : 10。将该混合物通过喷雾干燥得到掺杂的聚阴离子磷酸铁锂电极材料前驱体。

[0066] 第二步与实施例 1 第二步相同,制备得到掺杂的纳米聚阴离子磷酸铁锂电极材料。

[0067] 后续步骤与实施例 1 中的第三步相同。

[0068] 实施例 6

[0069] 第一步,将草酸亚铁、碳酸亚铁、氢氧化锂和磷酸二氢锂按摩尔比 0.9 : 0.1 : 3 : 1 的比例分散于一定量的水中,固含量为 10%,然后置于水热反应釜中 200℃ 反应 6 小时得到所需的纳米聚阴离子磷酸铁锂材料。

[0070] 后续步骤与实施例 1 中的第三步相同。

[0071] 实施例 7

[0072] 第一步,将偏钒酸铵、五氧化二钒、和磷酸二氢锂按摩尔比 1 : 1 : 3 的比例分散于一定量的水中,并加入上述固体质量 10% 的蔗糖,固含量为 20%,然后再球磨机中以 500 转 / 分的速度球磨 20 小时,固体与球珠质量比为 1 : 10。将该混合物通过喷雾干燥得到掺杂的聚阴离子磷酸铁锂电极材料前驱体。

[0073] 第二步与实施例 1 第二步相同,制备得到纳米聚阴离子磷酸钒锂电极材料。

[0074] 后续步骤与实施例 1 中的第三步相同。

[0075] 实施例 8

[0076] 第一步,将乙酸锰、二氧化锰、磷酸二氢锂按摩尔比 0.9 : 0.1 : 1 的比例分散于一定量的水中,并加入上述固体质量 20% 的蔗糖,固含量为 20%,然后再球磨机中以 500 转 / 分的速度球磨 20 小时,固体与球珠质量比为 1 : 10。将该混合物通过喷雾干燥得到掺杂的聚阴离子磷酸铁锂电极材料前驱体。

[0077] 第二步与实施例 1 第二步相同,制备得到掺杂的纳米聚阴离子磷酸锰锂电极材料。

[0078] 后续步骤与实施例 1 中的第三步相同。

[0079] 实施例 9

[0080] 第一步,将草酸亚铁、氧化铁、正硅酸乙酯和氢氧化锂按摩尔比 0.9 : 0.1 : 1 : 2 的比例分散于一定量的水中,并加入上述固体质量 20% 的蔗糖,固含量为 20%,然后再球磨机中以 500 转 / 分的速度球磨 20 小时,固体与球珠质量比为 1 : 10。将该混合物通过喷雾干燥得到掺杂的聚阴离子磷酸铁锂电极材料前驱体。

[0081] 第二步与实施例 1 第二步相同,制备得到掺杂的纳米聚阴离子硅酸亚铁锂电极材料。

[0082] 后续步骤与实施例 1 中的第三步相同。

[0083] 实施例的磷酸铁锂材料平均尺寸约为 100 纳米,化成时比容量超过 155mAh/g,10C 倍率充放电容量达 100mAh/g,10C 充放电循环 2000 次容量保持率达 90%。

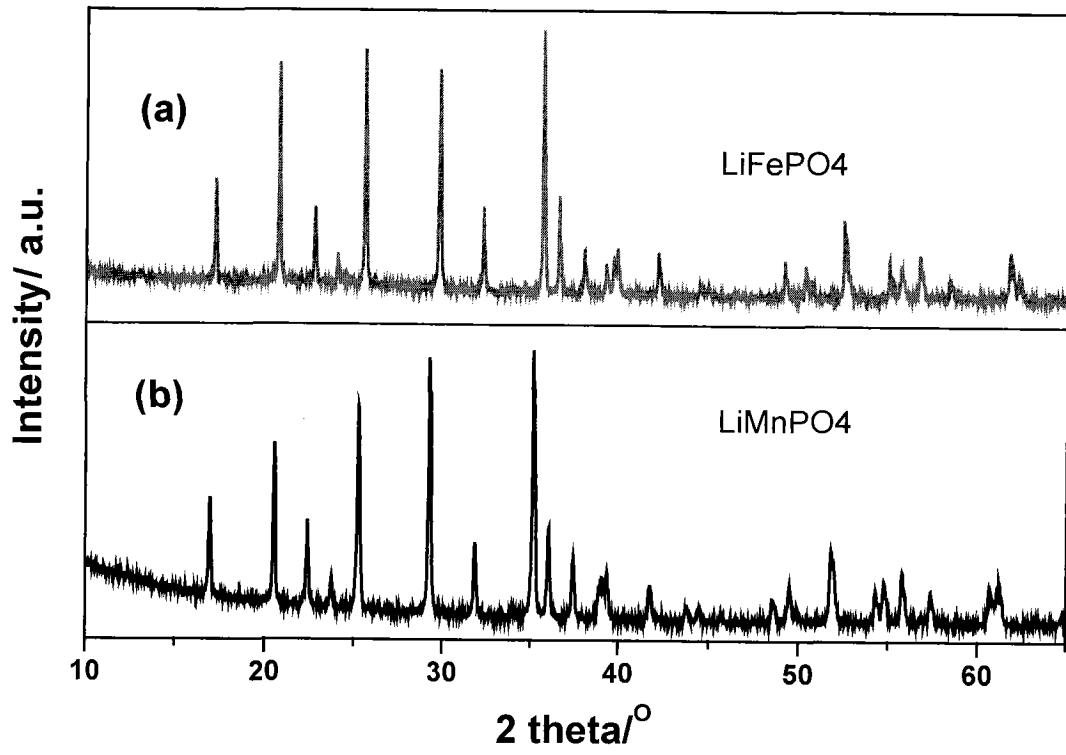


图 1

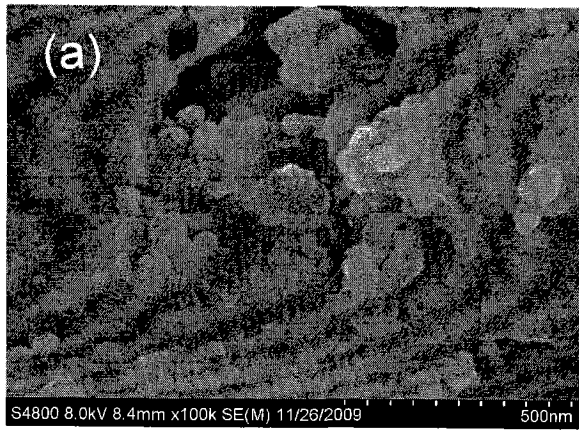


图 2a

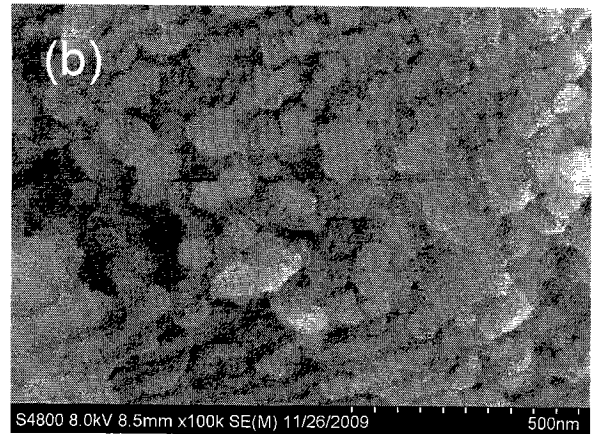


图 2b