

[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 200810029616.6

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 30 日

[11] 公开号 CN 101546830A

[22] 申请日 2008.7.19

[21] 申请号 200810029616.6

[71] 申请人 深圳市德方纳米科技有限公司

地址 518052 广东省深圳市南山区麒麟路 1
号科技创业服务中心 914-915 室

[72] 发明人 孔令涌 何艳艳 吉学文 王允实
任 诚 黄 蓉

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种纳米磷酸铁锂材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种纳米磷酸铁锂材料及其制备方法。本发明按化学计量比将锂源、铁源、磷酸根源、掺杂元素化合物溶于含络合剂的水溶液中，并加入经助剂分散的高导电碳纳米管做包覆材料，将所得溶液在惰性气氛炉中烧结，反应温度为 500-900℃，反应时间为 3-16 小时。本发明有效地控制了 LiFePO_4 的化学成分、相成分和粒径，所得磷酸铁锂为碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂，颗粒细小、均匀、纯度高，具有较高充放电容量、良好倍率性能和良好循环性能，是制作锂离子电池的理想材料。

1. 一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂材料，其特征在于以碳纳米管为包覆材料，添加掺杂元素提高导电性，且磷酸铁锂粒径为纳米尺寸。
2. 如权利要求1所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：
 - (1) 按化学计量比称取一定质量的锂源、铁源、磷酸根源、掺杂元素化合物溶于含络合剂的水溶液中；
 - (2) 将碳纳米管加入一定的助剂通过超声分散到水溶液中，并与(1)所述水溶液混合；
 - (3) 将所得混合水溶液在通氮气的情况下，100~200℃下加热1~2小时可得到凝胶；
 - (4) 将所得凝胶在惰性气氛下500~900℃烧结，在烧结温度下恒温3~16小时，得到粉体 LiFePO_4 材料。
3. 如权利要求2所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法，其特征在于锂源包括：磷酸二氢锂、氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、氯化锂中的一种或多种。
4. 如权利要求2所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法，其特征在于所述铁源包括：磷酸铁、硝酸铁、草酸亚铁、三氧化二铁中的一种或多种。
5. 如权利要求2所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法，其特征在于所述磷酸根源包括：磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、磷酸铁、磷酸二氢锂中的一种或多种。

6. 如权利要求 2 所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法, 其特征在于所述掺杂元素化合物包括: 铜、镁、铝、锌、锰、钛、锆、铌、铬及稀土等元素中的一种或多种。
7. 如权利要求 2 所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法, 其特征在于所述碳纳米管包括: 单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管中的一种或多种。
8. 如权利要求 2 所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法, 其特征在于所述助剂包括: 聚乙烯醇、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚苯乙烯磺酸钠、曲拉通 S-100、聚氧乙烯壬基苯基醚、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的一种或多种。
9. 如权利要求 2 所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法, 其特征在于所述络合剂包括: 柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸、水杨酸、琥珀酸、甘氨酸、乙二胺四乙酸、蔗糖中的一种或多种。
10. 如权利要求 2 所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法, 其特征在于所述惰性气氛为: 氢气、氮气、氩气中的一种或多种。
11. 如权利要求 2 所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法, 其特征在于所述碳纳米管分散方法是在加入助剂的情况下通过超声分散。
12. 如权利要求 2 所述的一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂制备方法, 其特征在于所述碳纳米管的含量为 0.1%~10%。

一种纳米磷酸铁锂材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种磷酸铁锂材料及其制备方法，特别是一种以碳纳米管为包覆材料的纳米磷酸铁锂材料及其制备方法。

背景技术

1997 年 Goodenough 小组 [A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc, 144(1997)] 首次报道具有橄榄石结构的磷酸铁锂能可逆地嵌入和脱嵌锂离子, 引起了人们的极大关注。LiFePO₄ 材料具有无毒、无污染、安全性能好、原材料来源广泛、容量较高 (理论容量为 170mAh/g, 能量密度 550Wh/Kg)、稳定性好等特点, 是一种最具开发和应用潜力的新一代锂离子电池正极材料, 具有广泛的应用前景和很大的市场需求。

但是, 纯的 LiFePO₄ 材料存在着自身的缺点, 表现在: (1) 电子电导率低。这导致其倍率充放电性差, 只适用于小电流工作条件, 无法适应大电流条件下的工作, 不利于用在功率型动力电池上; (2) 扩散速率慢。

为了尽快实现磷酸铁锂的实用化, 目前的研究主要集中在如下几个方面:

(1) 减小合成材料的粒径, 缩短锂离子在材料中的扩散路径, 从而提高锂离子在材料中的扩散速率; (2) 添加导电剂, 提高材料的电导率; (3) 元素掺杂, 在材料晶格中引入杂原子, 提高材料的电导率。

美国专利申请号 US2003 / 0077514 A1 公开了一种磷酸铁锂制造方法,该方法以三价铁盐为原料,在铁位掺杂金属离子,在原料中混合炭材料,具有优异的高倍率充放电特性,但因该材料中加入了较多的炭黑使振实密度偏低,给将制作的电极加工带来困难。

发明内容

本发明为解决 LiFePO_4 材料存在的问题,提供了一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂材料及其制备方法。

本发明的目的是提供一种碳纳米管包覆的纳米磷酸铁锂材料及其制备方法。所得的磷酸铁锂材料颗粒细小、均匀、纯度高,具有较高充放电容量、良好倍率放电性能和良好循环性能。

本发明技术方案如下:

- (1) 按化学计量比称取一定质量的锂源、铁源、磷酸根源、掺杂元素化合物溶于含络合剂的水溶液中;
- (2) 将碳纳米管加入一定的助剂通过超声分散到水溶液中,并与(1)所述水溶液混合;
- (3) 将所得混合水溶液在通氮气的情况下, $100\sim 200^\circ\text{C}$ 下加热 $1\sim 2$ 小时可得到凝胶;
- (4) 将所得凝胶在惰性气氛下 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 烧结,在烧结温度下恒温 $3\sim 16$ 小时,得到粉体 LiFePO_4 材料。

所述锂源包括:磷酸二氢锂、氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、氯化锂中的一种或多种;

所述铁源包括：磷酸铁、硝酸铁、草酸亚铁、三氧化二铁中的一种或多种；

所述磷酸根源包括：磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、磷酸铁、磷酸二氢锂中的一种或多种；

所述掺杂元素化合物包括：铜、镁、铝、锌、锰、钛、锆、铌、铬及稀土等元素中的一种或多种；

所述碳纳米管包括：单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管中的一种或多种；

所述助剂包括：聚乙烯醇、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚苯乙烯磺酸钠、曲拉通 S-100、聚氧乙烯壬基苯基醚、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵中的一种或多种；

所述络合剂包括：柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸、水杨酸、琥珀酸、甘氨酸、乙二胺四乙酸、蔗糖中的一种或多种；

所述惰性气氛为：氢气、氮气、氩气中的一种或多种；

所述碳纳米管分散方法是在加入助剂的情况下通过超声分散；

所述碳纳米管的含量为 0.1%~10%。

本发明所得磷酸铁锂材料具有纳米尺寸，实现了分子级混合，纯度高，具有较高充放电容量、良好倍率性能和良好循环性能，是制作锂离子电池的理想材料。

以下结合实施例对本发明作详细说明。

实施例 1

称取 29.2g 乙二胺四乙酸(EDTA)放入 500ml 水中,加热,加入少量氨水使其溶解,向该溶液中加入 40.4g 硝酸铁(分子式 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.1mol),再加入 3.75g 硝酸铝(分子式 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),加入 11.5g 磷酸二氢铵(分子式 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.1mol),将 3.7g 碳酸锂(分子式 Li_2CO_3 , 0.05mol)先用硝酸溶解,加入上述溶液;称取 10g 聚乙烯醇溶解到 100g 水中,加入 1g 单壁碳纳米管,超声分散 10min,将该碳纳米管分散液也加入上述溶液中;将该混合溶液在通氮气保护下 100~200℃加热 2 小时,得到胶体,将所得胶体于氮气气氛炉中 700℃烧结,在 700℃时恒温 7 小时,得到纳米磷酸铁锂。

实施例 2

称取 34.2g 蔗糖,用 500ml 水溶解,向该溶液中加入 40.4g 硝酸铁(分子式 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.1mol),加入 1.9g 硝酸铝(分子式 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),加入 11.5g 磷酸二氢铵(分子式 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.1mol),将 3.7g 碳酸锂(分子式 Li_2CO_3 , 0.05mol)先用硝酸溶解,加入上述溶液;称取 10g 聚乙烯醇溶解到 100g 水中,加入 1g 双壁碳纳米管,超声分散 10min,将该碳纳米管分散液也加入上述溶液中;将该混合溶液在通氮气保护下 100~200℃加热 2 小时,得到胶体,将所得胶体于氮气气氛炉中 650℃烧结,在 650℃时恒温 9 小时,得到纳米磷酸铁锂。

实施例 3

称取 29.2g 乙二胺四乙酸(EDTA)放入 500ml 水中,加热,加入少量氨水

使其溶解, 向该溶液中加入 40.4g 硝酸铁 (分子式 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.1mol), 再加入为 0.75g 硝酸铝 (分子式 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 加入 11.5g 磷酸二氢铵 (分子式 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.1mol), 将 3.7g 碳酸锂 (分子式 Li_2CO_3 , 0.05mol) 先用硝酸溶解, 加入上述溶液; 称取 10g 聚氧化乙烯溶解到 100g 水中, 加入 1g 多壁碳纳米管, 超声分散 10min, 将该碳纳米管分散液也加入上述溶液中; 将该混合溶液在通氮气保护下 100~200℃加热 2 小时, 得到胶体, 将所得胶体于氮气气氛炉中 800℃烧结, 在 800℃时恒温 5 小时, 得到纳米磷酸铁锂。