



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935833 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201710262123.6

(22)申请日 2017.04.20

(71)申请人 河南师范大学

地址 453000 河南省新乡市牧野区建设东
路46号

(72)发明人 杨书廷 李向南 董红玉 岳红云
张会双 尹艳红

(74)专利代理机构 北京汉昊知识产权代理事务
所(普通合伙) 11370

代理人 冯谱

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

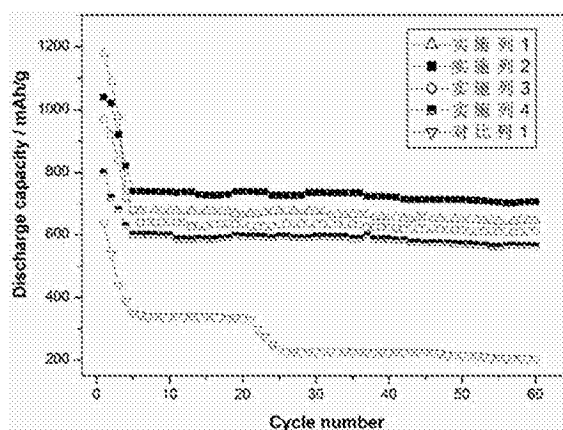
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

稀土元素在制备锂磷电池碳磷材料中的应
用和该材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了稀土元素在制备锂磷电池碳磷材料中的应用和该材料及其制备方法,椰壳炭、科琴黑的一种或两种为碳源,以 P_2O_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、紫磷的一种或多种为磷源,并掺杂稀土元素制得锂磷电池碳磷复合材料,所述稀土元素Sc、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu的一种或多种。



1. 稀土元素在制备锂磷电池碳磷复合材料中的应用,所述稀土元素是Sc、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu中的至少一种。

2. 一种锂磷电池碳磷复合材料,其特征在于,以椰壳炭、科琴黑的一种或两种为碳源,以 P_2O_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、紫磷的一种或多种为磷源,并掺杂稀土元素制得,所述稀土元素Sc、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu的一种或多种。

3. 一种制备权利要求2所述锂磷电池用复合材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按照0~1:0~1:0~0.1的比例称取碳源、磷源、稀土源加入球磨罐,再加入稳定剂、分散剂和球磨介质;

(2) 将上述步骤(1)球磨产物用去离子水洗涤至 $Ph=7\sim 9$,鼓风干燥箱内 $60^{\circ}C\sim 100^{\circ}C$ 下进行鼓风干燥8~16小时,得到前驱物;

(3) 将步骤(2)的前驱物机械球磨2~12小时再置于马弗炉中,在氮气或氩气气氛中于 $400^{\circ}C\sim 600^{\circ}C$ 烧结6~15小时,即可得到本发明所述稀土元素掺杂的锂磷电池碳磷复合材料。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)稳定剂为碳酸铵、硝酸铵、氨水中的一种,其中稳定剂的加入量为碳源、磷源和稀土元素总质量的1wt%~10wt%;所述的分散剂为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸铵、柠檬酸铵中的一种或多种,分散剂加入量为碳源、磷源和稀土元素总质量的1wt%~10wt%;所述的球磨介质为乙二醇、异丙醇中的一种或两种,球磨介质加入量为碳源、磷源和稀土离子掺杂源总质量的100wt%~200wt%。

稀土元素在制备锂磷电池碳磷材料中的应用和该材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂磷电池技术,具体涉及稀土元素在制备锂磷电池碳磷复合材料中的应用及材料复合和制备方法。

背景技术

[0002] 建立清洁高效储能体系对促进国家的社会经济进步及可持续发展具有重大的现实意义。发展高比能量的动力电池,提高我国能源结构中清洁能源所占的比例是经济社会发展的迫切要求。为此发展零排放的电动汽车置于优先发展的战略地位。然而,现有锂电池正极材料的比容量较低(小于200mAh/g),电池整体比能量小于300Wh/kg,同时,受自身理论容量限制,通过材料制备及工艺优化,其比能量很难有较大提高。现有锂电池比能量低,导致电动汽车续航里程短,成为制约该行业快速发展的瓶颈。

[0003] 锂离子电池的能量密度一般受限于正极活性物质材料,锂离子电池的正极材料多为单电子或少于单电子的嵌入反应材料,从而导致正极材料具有较小的比容量。目前商用正极材料如LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiFePO₄等,因较低的理论比容量(<200mAh/g),难以满足高比容量锂离子电池的要求。在有机电解液中,小分子量的非金属活性物质具有较高氧化还原电位和多电子反应特征,因而具有较大的理论比容量,非常适合作为锂离子电池的正极材料。如单质磷分子量低,且具有3电子反应特征,其理论容量为2596mAh/g,比单质硫的理论比容量要高出30%。如果将单质磷作为二次电池的正极活性物质,与锂金属或锂金属合金构成一种新型二次电池体系,将具有更高的能量密度。

[0004] 新型锂磷电池体系能够很好的满足电动汽车对高比能量动力电池的需要,也因此成为近年来国内外科学家竞相研究的热点。负极锂的理论比容量为3860mAh/g,正极磷则为2596mAh/g,因此锂磷电池的理论比能量达到2600Wh/kg,是传统锂电池的8-10倍,是已知的锂电池体系中最高的;并且高倍率放电性能优良;此外,磷资源丰富,廉价且对环境友好。所以,锂磷电池体系正逐渐成为发展高比能量动力电池的首选。

[0005] 然而,但在实际的应用生产中,由于材料合成难,电导率较低,导致材料的循环寿命差,容量衰减快,倍率性能不好,首次充放电效率较低,低温性能差。因此,迫切寻找一种制备和改性锂磷电池正极材料。首先使用传统的方法磷的负载量较低,其次,在电池循环过程中负载的磷很容易与电解液发生反应形成多磷化合物,降低了锂磷电池的容量和循环稳定性。首次报道单质磷应用于锂离子电池电极材料是采用高压球磨法,以价格昂贵的黑磷与导电石墨复合而制备成活性材料(Advanced Materials,2007,19,2465-2468)。红磷和碳材料或导电聚合物复合材料,60次循环后,不高于550mAh/g(CN101533900A)。在这些合成活性材料中,黑磷制备条件苛刻,价格昂贵,红磷电池循环性能不高,都存在不足之处。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术的不足,本发明提供了稀土元素在制备锂磷电池碳磷材料中的

应用和该材料及其制备方法。

[0007] 本发明的技术方案是：稀土元素在制备锂磷电池碳磷复合材料中的应用，所述稀土元素是Sc、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu中的至少一种。

[0008] 本发明的另一目的在于提供了一种锂磷电池碳磷复合材料，以椰壳炭、科琴黑的一种或两种为碳源，以 P_2O_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、紫磷的一种或多种为磷源，并掺杂稀土元素制得，所述稀土元素Sc、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu的一种或多种。

[0009] 进一步的，本发还提供了上述锂磷电池用复合材料的方法，其特征在于，包括以下步骤：(1) 按照0~1:0~1:0~0.1的比例称取碳源、磷源、稀土源加入球磨罐，再加入稳定剂、分散剂和球磨介质；(2) 将上述步骤(1)球磨产物用去离子水洗涤至 $Ph=7\sim 9$ ，鼓风干燥箱内 $60^{\circ}C\sim 100^{\circ}C$ 下进行鼓风干燥8~16小时，得到前驱物；(3) 将步骤(2)的前驱物机械球磨2~12小时再置于马弗炉中，在氮气或氩气气氛中于 $400^{\circ}C\sim 600^{\circ}C$ 烧结6~15小时，即可得到本发明所述稀土元素掺杂的锂磷电池碳磷复合材料。

[0010] 本发明的进一步改进是，所述步骤(1)稳定剂为碳酸铵、硝酸铵、氨水中的一种，其中稳定剂的加入量为碳源、磷源和稀土元素总质量的1wt~10wt%；所述的分散剂为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸铵、柠檬酸铵中的一种或多种，分散剂加入量为碳源、磷源和稀土元素总质量的1wt~10wt%；所述的球磨介质为乙二醇、异丙醇中的一种或两种，球磨介质加入量为碳源、磷源和稀土离子掺杂源总质量的100wt~200wt%。

[0011] 本发明合成工艺简单、比容量高、循环性能好且工艺成本低。

附图说明

[0012] 图1是不同材料制作的电池在室温下0.1C的循环容量图。

具体实施方式

[0013] 下面结合实施例对本发明做详细说明。

[0014] 实施例1

[0015] 由椰壳炭、 P_2O_5 、 $Sm_2(CO_3)_3$ ，按照C:P:Sm=0.6:0.4:0.01称量原料放入球磨罐中，再加入有稳定剂3%氨水、分散剂聚3%聚丙烯酸和球磨介质100wt%乙二醇；将上述装有混合物球磨10小时；取出球磨产物洗涤至 $PH=8$ 后置于鼓风干燥箱中，在 $60^{\circ}C$ 进行鼓风干燥16小时，得到前驱物；将得到的前驱物加入机械球磨8小时再置于马弗炉中，在氮气气氛中于 $450^{\circ}C$ 烧结13小时，所得产物具有较高的相纯度。

[0016] 电池制作及测试

[0017] 称取0.8g按上述方法制备的正极活性材料，加入0.19g乙炔黑，0.1g聚偏二氟乙烯粘合剂溶于N-N二甲基吡咯烷酮中，混合均匀形成浆料，均匀涂在铝箔上，在氩气气氛手套箱中，以金属锂片为对电极，celgard2400为隔膜，1mol/L的LIPF6/EC:DEC(1:1)为电解液，组装成CR2032型扣式电池，测试仪器为LANDCT2001型电池测试系统。在1.0V~3.0V电压范围，对电池进行充放电循环实验。

[0018] 实施例2

[0019] 由科琴黑、 PCl_3 、 $NdCl_3$ 、 $Tb_2(CO_3)_3$ ，按照C:P:Nd:Tb=0.45:0.55:0.01:0.02称量原料放入球磨罐中，再加入有稳定剂5%硝酸铵、分散剂5%聚甲基丙烯酸铵和球磨介质

120wt%异丙醇;将上述装有混合物球磨8小时;取出球磨产物洗涤至PH=7后置于鼓风干燥箱中,在70℃进行鼓风干燥12小时,得到前驱物;将得到的前驱物机械球磨6小时再置于马弗炉中,在氩气气氛中于500℃烧结11小时,所得产物具有较高的相纯度。

[0020] 电池制作及测试过程同实施例1

[0021] 实施例3

[0022] 由椰壳炭、科琴黑按1:1混合组成混合碳,紫磷、 $Gd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Yb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Er(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,按照C:P:Gd:Yb:Er=0.5:0.5:0.01:0.01:0.01称量原料放入球磨罐中,再加入有稳定剂5%硝酸铵、分散剂5%柠檬酸铵和球磨介质120wt%的乙二醇与异丙醇5:5混合液;将上述装有混合物球磨12小时;取出球磨产物洗涤至PH=9后置于鼓风干燥箱中,在80℃进行鼓风干燥10小时,得到前驱物;将得到的前驱物机械球磨4小时再置于马弗炉中,在氮气气氛中于520℃烧结10小时,所得产物为具有较高的相纯度。电池制作及测试过程同实施例1

[0023] 实施例4

[0024] 由椰壳炭、科琴黑按2:1混合组成混合碳, PCl_5 、 Eu_2O_3 ,按照C:P:Er=0.55:0.45:0.025称量原料放入球磨罐中,再加入有稳定剂7%碳酸铵、分散剂8%柠檬酸铵和球磨介质150wt%的乙二醇与异丙醇6:4混合液;将上述装有混合物球磨14小时;取出球磨产物洗涤至PH=8后置于鼓风干燥箱中,在90℃进行鼓风干燥8小时,得到前驱物;将得到的前驱物机械球磨2小时再置于马弗炉中,在氩气气氛中于600℃烧结8小时,所得产物具有较高的相纯度。

[0025] 电池制作及测试过程同实施例1

[0026] 对比例1

[0027] 由椰壳炭、紫磷按0.5:0.5称量,制备方法及电池制作及测试过程同实施例1。图1不同材料制作的电池在室温下0.1C的循环容量图。

[0028] 表1实施例及对比例制作的电池在室温下测试结果最好是能够提供循环50次的数据

	项目	首次放电比容量	循环60次后放电比
		(mAh·g ⁻¹)	容量(mAh·g ⁻¹)
[0029]	实施例 1	1177.3	644.6
	实施例 2	1040.1	707.1
	实施例 3	968.8	612.5
	实施例 4	799.1	563.7
	对比例 1	637.4	203.2

[0030] 从表1和图1可知本发明实施例1~4合成材料制作的电池室温下0.1倍率的比容量及循环稳定性均高于对比例1。说明本发明制备的稀土掺杂碳磷材料能有效提高锂磷电池的比容量和循环稳定性,为实现锂磷电池规模化市场应用奠定基础。

[0031] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本

发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

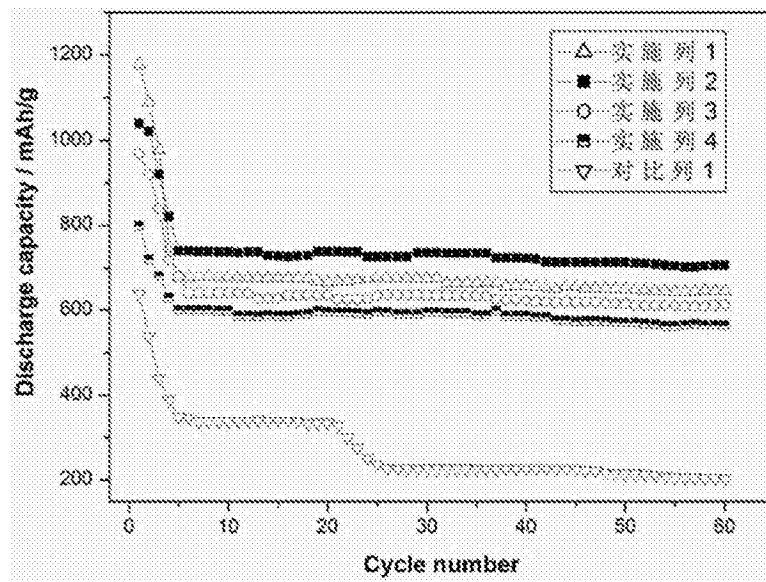


图1