



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910892 B

(45)授权公告日 2019.03.19

(21)申请号 201710172792.4

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.03.22

C01B 25/45(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 刘彦伟

申请公布号 CN 106910892 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 江苏元景锂粉工业有限公司

地址 212327 江苏省镇江市丹阳市皇塘镇

常溧路83号江苏元景锂粉工业有限公司

(72)发明人 李德成 黄国林 王建琴

(74)专利代理机构 常州市权航专利代理有限公司

司 32280

代理人 张丽萍

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池正极材料,具体来说涉及一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,属于动力电池技术领域。本发明制备方法是首先采用液相混合法,将各个化合物按化学计量比溶于去离子水中,得到混合溶液;然后进行喷雾干燥热处理得磷酸铁锂前驱体;再与正磷酸铁前驱体混合并研磨,热处理后得到高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料。本发明制备方法获得的正极材料具有较好的导电性、较高的能量密度和压实密度、克容量大等优点,而且工艺简单,成本低,效率高,安全环保,适合规模化生产。

1. 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 采用液相混合法,将锂源化合物、铁源化合物、磷源化合物和碳源物质按比例溶于去离子水中,得到混合溶液;

(2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

(3) 将上述第一混合物在空气中 $220\sim 260^{\circ}\text{C}$ 预氧化 $2\sim 3\text{ h}$ ,在氮气氛围下,以 $2\sim 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的速度升温至 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 并保持 $5\sim 8\text{ h}$ ,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前驱体;

(4) 将上述磷酸铁锂前驱体和微波干燥后的正磷酸铁前驱体混合并研磨,得到第二混合物;

(5) 将上述第二混合物在氩气氛围下,以 $5\sim 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的速度升温至 $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ 并保持 $8\sim 12\text{ h}$ ,在氩气氛围下自然冷却至室温,得到高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料;

步骤(1)中锂源、铁源、磷源和碳源的摩尔比为 $(0.5\sim 0.7):(0.3\sim 0.5):1:(1\sim 1.5)$ ;

步骤(4)中所述的磷酸铁锂前驱体和正磷酸铁前驱体的质量比为 $(3\sim 5):1$ ;

所述的正磷酸铁前驱体的铁磷比值为 $(1\sim 1.02):1$ ,粒度大小为 $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ,振实密度为 $1.5\sim 1.6\text{ g/cm}^3$ 。

2. 如权利要求1所述的一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的锂源化合物为醋酸锂、硝酸锂、氢氧化锂、碳酸锂中的一种。

3. 如权利要求1所述的一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的铁源化合物为硝酸亚铁、醋酸亚铁、硫酸亚铁中的一种。

4. 如权利要求1所述的一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的磷源化合物为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种。

5. 如权利要求1所述的一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的碳源物质为蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种。

6. 如权利要求1所述的一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)得到高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的含碳量为 $3\sim 6\%$ 。

## 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料,具体来说涉及一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,属于动力电池技术领域。

### 背景技术

[0002] 随着石油、煤炭等化石燃料的快速消耗以及伴随而来的严重的温室效应和环境污染,人们对于清洁的可再生能源的需求也与日俱增。锂离子二次电池属于清洁能源领域,具有安全性好,循环性能好,循环寿命长,无毒无害等特点,有希望被用做大型动力电源和大型储能电源。

[0003] 锂离子电池作为一种绿色环保的高性能二次电池,具有能量密度高、平均输出电压高、输出功率大、自放电小、充放电效率高、无记忆效应等优点,在各种便携式电子产品、通讯工具、电动汽车以及混合动力汽车中得到越来越多的应用。锂离子电池自商品化以来,正极材料的研究始终是该领域研究的热点。锂离子电池的正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、三元材料、磷酸铁锂等。其中磷酸铁锂具有无毒、无污染、安全性能好、原材料来源广泛、价格便宜,寿命长等优点,成为了新一代锂离子电池的理想正极材料。合成磷酸铁锂的常用方法有高温固相法、溶胶-凝胶法和水热法等。这几种方法虽各有优点,但也存在一些明显的缺陷。如,高温固相法合成磷酸铁锂颗粒的粒径较大,充放电性能不太理想;溶胶-凝胶法的工艺相对复杂,生产成本较高;水热法虽可控制粒径,但工业生产的难度较大。另一方面,磷酸铁锂本身导电性差,锂离子扩散慢造成电池高倍率充放电时,压实密度小,能量密度低,克容量小,充电速率慢,续航能力短等缺点,这些缺点也阻碍了磷酸铁锂材料的应用。

[0004] 因此,十分有必要开发磷酸铁锂复合材料及其制备技术来提高磷酸铁锂的综合性能,促进其大规模工业化应用。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明解决的技术问题在于提供一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,本发明提供的制备的正极材料成本较低、环保性较好、具有较好的导电性、较高的能量密度和压实密度、克容量大等优点。

[0006] 为实现本发明的目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0008] (1) 采用液相混合法,将锂源化合物、铁源化合物、磷源化合物和碳源物质按比例溶于去离子水中,得到混合溶液;

[0009] (2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

[0010] (3) 将上述第一混合物在空气中220~260℃预氧化2~3h,在氮气氛围下,以2~10℃min<sup>-1</sup>的速度升温至800~1000℃并保持5~8h,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前躯体;

[0011] (4) 将上述磷酸铁锂前驱体和微波干燥后的正磷酸铁前驱体混合并研磨,得到第二混合物;

[0012] (5) 将上述第二混合物在氩气氛围下,以 $5\sim 10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ 并保持 $8\sim 12\text{h}$ ,在氩气氛围下自然冷却至室温,得到高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料。

[0013] 进一步,上述步骤(1)中锂源、铁源、磷源和碳源的摩尔比为 $(0.5\sim 0.7):(0.3\sim 0.5):1:(1\sim 1.5)$ 。

[0014] 进一步,上述步骤(1)中所述的锂源化合物为醋酸锂、硝酸锂、氢氧化锂、碳酸锂中的一种。

[0015] 进一步,上述步骤(1)中所述的铁源化合物为硝酸亚铁、醋酸亚铁、硫酸亚铁中的一种。

[0016] 进一步,上述步骤(1)中所述的磷源化合物为磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种。

[0017] 进一步,上述步骤(1)中所述的碳源物质为蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种。

[0018] 进一步,上述步骤(4)中所述的磷酸铁锂前驱体和正磷酸铁前驱体的质量比为 $(3\sim 5):1$ 。

[0019] 进一步,上述的正磷酸铁前驱体的铁磷比值为 $(1\sim 1.02):1$ ,粒度大小为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ ,振实密度为 $1.5\sim 1.6\text{g/cm}^3$ 。

[0020] 进一步,上述步骤(5)得到高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的含碳量为 $3\sim 6\%$ 。

[0021] 本发明具有的有益效果:

[0022] (1) 本发明的一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,通过采用大小粒径掺混的具有高磷铁比的正磷酸铁前驱体,来提升材料的压实密度。

[0023] (2) 本发明的一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,在热处理过程中,精确控制材料粒径尺寸与含碳量,进一步提升材料的克容量。

[0024] (3) 本发明的一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,工艺简单,成本低,效率高,安全环保,适合规模化生产。

## 具体实施方式

[0025] 现在结合实施例对本发明作进一步详细的说明。

[0026] 实施例1

[0027] 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0028] (1) 采用液相混合法,将醋酸锂、硝酸亚铁、磷酸和蔗糖按摩尔比为 $0.5:0.5:1:1$ 溶于去离子水中,得到混合溶液;

[0029] (2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

[0030] (3) 将上述第一混合物在空气中 $220^{\circ}\text{C}$ 预氧化 $2\text{h}$ ,在氮气氛围下,以 $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $800^{\circ}\text{C}$ 并保持 $5\text{h}$ ,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前驱体;

[0031] (4) 将上述磷酸铁锂前驱体和微波干燥后的正磷酸铁前驱体按质量比为 $3:1$ 混合并研磨,得到第二混合物,其中正磷酸铁前驱体的铁磷比值为 $1:1$ ,粒度大小为 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ ,振

实密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。;

[0032] (5) 将上述第二混合物在氩气氛围下,以 $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $550^\circ\text{C}$ 并保持8h,在氩气氛围下自然冷却至室温,得到碳量为3%的高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料。

#### [0033] 实施例2

[0034] 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0035] (1) 采用液相混合法,将硝酸锂、醋酸亚铁、磷酸二氢铵和葡萄糖按摩尔比为0.6:0.4:1:1.2溶于去离子水中,得到混合溶液;

[0036] (2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

[0037] (3) 将上述第一混合物在空气中 $240^\circ\text{C}$ 预氧化2h,在氮气氛围下,以 $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $900^\circ\text{C}$ 并保持7h,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前驱体;

[0038] (4) 将上述磷酸铁锂前驱体和微波干燥后的正磷酸铁前驱体按质量比为4:1混合并研磨,得到第二混合物,其中正磷酸铁前驱体的铁磷比值为1.01:1,粒度大小为 $3\sim 6\mu\text{m}$ ,振实密度为 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。;

[0039] (5) 将上述第二混合物在氩气氛围下,以 $8^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $520^\circ\text{C}$ 并保持10h,在氩气氛围下自然冷却至室温,得到含碳量为4%的高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料。

#### [0040] 实施例3

[0041] 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0042] (1) 采用液相混合法,将氢氧化锂、硫酸亚铁、磷酸氢二铵和柠檬酸按摩尔比为0.7:0.3:1:1.3溶于去离子水中,得到混合溶液;

[0043] (2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

[0044] (3) 将上述第一混合物在空气中 $250^\circ\text{C}$ 预氧化2.5h,在氮气氛围下,以 $8^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $1000^\circ\text{C}$ 并保持8h,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前驱体;

[0045] (4) 将上述磷酸铁锂前驱体和微波干燥后的正磷酸铁前驱体按质量比为5:1混合并研磨,得到第二混合物,其中正磷酸铁前驱体的铁磷比值为1.02:1,粒度大小为 $2\sim 7\mu\text{m}$ ,振实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0046] (5) 将上述第二混合物在氩气氛围下,以 $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $500^\circ\text{C}$ 并保持12h,在氩气氛围下自然冷却至室温,得到含碳量为5%的高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料。

#### [0047] 实施例4

[0048] 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0049] (1) 采用液相混合法,将碳酸锂、硝酸亚铁、磷酸二氢铵和聚乙烯醇按摩尔比为0.5:0.3:1:1.5溶于去离子水中,得到混合溶液;

[0050] (2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

[0051] (3) 将上述第一混合物在空气中 $260^\circ\text{C}$ 预氧化3h,在氮气氛围下,以 $8^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $900^\circ\text{C}$ 并保持8h,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前驱体;

[0052] (4) 将上述磷酸铁锂前驱体和微波干燥后的正磷酸铁前驱体按质量比为5:1混合并研磨,得到第二混合物,其中正磷酸铁前驱体的铁磷比值为1.01:1,粒度大小为 $3\sim 10\mu\text{m}$ ,振实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0053] (5) 将上述第二混合物在氩气氛围下,以 $5\sim 10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的速度升温至 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 并保持8~12h,在氩气氛围下自然冷却至室温,得到含碳量为6%的高能量密度锂电池磷酸铁

锂正极材料。

[0054] 对比例1与实施例4进行比较,不同之处如下:

[0055] 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0056] (1) 采用液相混合法,将碳酸锂、硝酸亚铁、磷酸二氢铵按摩尔比为0.5:0.3:1溶于去离子水中,得到混合溶液;

[0057] (2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

[0058] (3) 将上述第一混合物在空气中260℃预氧化3h,在氮气氛围下,以8℃min<sup>-1</sup>的速度升温至900℃并保持8h,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前驱体;

[0059] (4) 将上述磷酸铁锂前驱体和微波干燥后的正磷酸铁前驱体按质量比为5:1混合并研磨,得到第二混合物,其中正磷酸铁前驱体的铁磷比值为1.01:1,粒度大小为3~10μm,振实密度为1.6g/cm<sup>3</sup>;

[0060] (5) 将上述第二混合物在氩气氛围下,以5~10℃min<sup>-1</sup>的速度升温至500~550℃并保持8~12h,在氩气氛围下自然冷却至室温,得到高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料。

[0061] 对比例2也与实施例4进行比较,不同之处在于:

[0062] 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0063] (1) 采用液相混合法,将碳酸锂、硝酸亚铁、磷酸二氢铵和聚乙烯醇按摩尔比为0.5:0.3:1:1.5溶于去离子水中,得到混合溶液;

[0064] (2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

[0065] (3) 将上述第一混合物在空气中260℃预氧化3h,在氮气氛围下,以8℃min<sup>-1</sup>的速度升温至900℃并保持8h,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前驱体;得到含碳量为15%的高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料。

[0066] 实施例5

[0067] 一种高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0068] (1) 采用液相混合法,将氢氧化锂、硝酸亚铁、磷酸氢二铵和聚乙烯吡咯烷酮按摩尔比为0.6:0.5:1:1.4溶于去离子水中,得到混合溶液;

[0069] (2) 对上述混合溶液进行喷雾干燥处理,得到第一混合物;

[0070] (3) 将上述第一混合物在空气中240℃预氧化3h,在氮气氛围下,以5℃min<sup>-1</sup>的速度升温至850℃并保持6h,在氮气氛围下自然冷却至室温,得到磷酸铁锂前驱体;

[0071] (4) 将上述磷酸铁锂前驱体和微波干燥后的正磷酸铁前驱体按质量比为4:1混合并研磨,得到第二混合物,其中正磷酸铁前驱体的铁磷比值为1:1,粒度0.5~5.5μm,振实密度为1.5g/cm<sup>3</sup>;

[0072] (5) 将上述第二混合物在氩气氛围下,以10℃min<sup>-1</sup>的速度升温至550℃并保持12h,在氩气氛围下自然冷却至室温,得到含碳量为4%的高能量密度锂电池磷酸铁锂正极材料。

[0073] 将上述实施例1-5和对比例1-2制备的正极材料制备成锂离子电池,进行性能测试,测试结果如表1所示:

[0074] 表1

[0075]

| 检测项目                      | 实施例<br>1 | 实施例<br>2 | 实施例<br>3 | 实施例<br>4 | 实施例<br>5 | 对比例<br>1 | 对比例<br>2 |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 克容量 (mAh/g)               | 160.5    | 160.5    | 161      | 161.5    | 161      | 148      | 150      |
| 压实密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 2.39     | 2.39     | 2.40     | 2.41     | 2.40     | 2.27     | 2.22     |
| 循环寿命 (次)                  | 2200     | 2200     | 2200     | 2200     | 2200     | 2000     | 2000     |
| 容量保持率                     | 90%      | 90%      | 91%      | 92%      | 91%      | 79%      | 80       |

[0076] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。