



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114314552 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 14

(21) 申请号 202111676898.0

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.12.31

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102249208 A, 2011.11.23

申请公布号 CN 114314552 A

审查员 段晓雅

(43) 申请公布日 2022.04.12

(73) 专利权人 欣旺达电动汽车电池有限公司

地址 518107 广东省深圳市光明新区公明

街道塘家南十八号路欣旺达工业园

(72) 发明人 陈巍 张科 褚春波 张耀

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

专利代理师 张美月

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

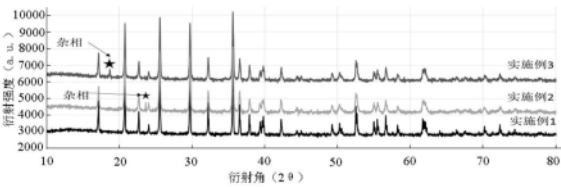
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

磷酸铁锂、其制备方法、锂离子电池及电力驱动装置

(57) 摘要

本发明提供了一种磷酸铁锂、其制备方法、锂离子电池及电力驱动装置。该方法包括：在第一惰性气氛和酸性条件下，使可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物与水进行第一水热合成反应，得到第一固液混合物；对第一固液混合物进行强制分散，得到分散液；在第二惰性气氛下，使分散液进行第二水热合成反应，得到磷酸铁锂，第二水热合成反应的温度高于第一水热合成反应的温度，在第二水热合成反应过程中进行原料补充。采用上述方法制得的磷酸铁锂材料具有杂相少，纯度高，粒度分布均匀，有利于缩短锂离子在材料中的扩散路径，从而能够大大提升材料的动力性能。作为锂离子电池正极材料，能够表现出优异的电化学性能。



1. 一种磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,所述磷酸铁锂的制备方法包括:

在第一惰性气氛和酸性条件下,使可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物与水进行第一水热合成反应,得到第一固液混合物;

对所述第一固液混合物进行强制分散,得到分散液;

在第二惰性气氛下,使所述分散液进行第二水热合成反应,得到所述磷酸铁锂,其中所述第二水热合成反应的温度高于所述第一水热合成反应的温度,同时在所述第二水热合成反应过程中进行原料补充,所述原料包括所述可溶性锂源化合物、所述可溶性二价铁源化合物和所述可溶性磷源化合物;

所述第一水热合成反应的温度为 $110^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,所述第二水热合成反应的反应温度为 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$,所述第一水热合成反应中,所述可溶性锂源化合物、所述可溶性二价铁源化合物和所述可溶性磷源化合物的摩尔数之比为 $3:(0.9\sim 1.5):(0.9\sim 1.5)$;

所述原料补充步骤中,所述可溶性锂源化合物、所述可溶性二价铁源化合物和所述可溶性磷源化合物的摩尔数之比为 $(0\sim 1.5):(1\sim 2.5):(1\sim 2.5)$ 。

2. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,所述第一水热合成反应的反应时间为 $2\sim 5\text{h}$,反应体系的pH为 $4\sim 6$ 。

3. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,所述强制分散过程包括:采用机械搅拌装置对所述第一固液混合物进行高速搅拌,且搅拌速度为 $40\sim 60\text{r/min}$,搅拌时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,所述第二水热合成反应的反应时间为 $0.5\sim 1\text{h}$,升温速率为 $-10\sim 10^{\circ}\text{C/min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,在所述原料补充步骤中,控制整个反应液中的固体含量为 $20\%\sim 50\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,

所述可溶性锂源化合物选自氢氧化锂、氯化锂、碳酸锂、乙酸锂、氟化锂、溴化锂、硝酸锂、草酸锂和三氟甲烷磺酸锂组成的组中的一种或多种;

所述可溶性二价铁源化合物选自硫酸亚铁、氯化亚铁、乙酸亚铁、硝酸亚铁和草酸亚铁组成的组中的一种或多种;

所述可溶性磷源化合物选自磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢锂组成的组中的一种或多种。

7. 一种磷酸铁锂的制备方法,其特征在于,所述磷酸铁锂的制备方法包括:

通过权利要求1至6中任一项所述的第二水热合成反应,制得固相产物;

使所述固相产物与碳包覆剂进行煅烧,得到碳包覆的磷酸铁锂。

8. 一种磷酸铁锂,其特征在于,所述磷酸铁锂采用权利要求1至7中任一项所述的制备方法制得。

9. 一种锂离子电池,包括正极材料,其特征在于,所述正极材料包括权利要求8所述的磷酸铁锂。

10. 一种电力驱动装置,其特征在于,所述电力驱动装置包括权利要求9所述的锂离子电池。

磷酸铁锂、其制备方法、锂离子电池及电力驱动装置

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池生产领域,具体而言,涉及一种磷酸铁锂、其制备方法、锂离子电池及电力驱动装置。

背景技术

[0002] 纯电动汽车要想在整个汽车市场上真正具有竞争力,这就要求动力电池必须具备快速充电、高续航里程以及低制造成本等方面表现出巨大优势。纯电动汽车的续航里程很大程度上受单个锂离子电池能量的限制,而这又取决于其电极的化学体系和电池充放电的过程参数,例如:正极和负极材料的选择、倍率充放电电流密度和上限截止电压。在商业化应用中,负极材料通常是根据正极材料实现的容量来设计,加上合适安全缓冲,通常情况下,正极材料决定了整个电池的容量。因此纯动力电池的里程受限主要归结为“正极限制”。

[0003] 在众多锂离子电池正极材料中,由于其原料来源广泛、价格低廉且无环境污染,正交结构的橄榄石型磷酸铁锂正极材料受到了极大的重视并引起广泛的研究和迅速的发展。当前磷酸铁锂正极材料具有以下优点:1. 优良的安全性,材料热稳定性好;2. 环境友好,不含任何对人体有害的重金属元素;3. 高可逆容量,实际容量已超过150mAh/g;4. 工作电压适中,相对金属锂为3.45V;5. 电压平台特性好,非常平稳;6. 结构稳定,循环寿命长等。然而,该材料也存在的主要问题就是低的电子电导率和低锂离子扩散速率,导致其较低的室温放电容量和糟糕的循环性能。

[0004] 目前,制备磷酸铁锂材料的方法主要有固相法和水热法。固相法合成法设备和制备工艺简单,制备调节容易控制,最早实现产业化。通过固相合成的磷酸铁锂材料,合成纯度较高、结晶性良好、产物粒径小,但是固相法将原料进行机械性研磨,通常对设备的磨损不可避免以及在研磨过程中不可避免会引入Fe杂质,而且产物的物相不均匀。水热法是在高压反应釜里,采用水溶液作为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温、高压反应环境,使得通常难容或不溶的物质溶解并且重结晶,得到均匀的物相。目前,水热法制备 LiFePO_4 的反应温度从为120℃~390℃均有报道,较低的反应温度,虽说可以减少材料制备的能耗,但水热产物中通常会伴有杂相磷酸锂、磷酸亚铁等,温度较低,产物中的会存在Li/Fe反位缺陷,晶格常数不稳定;而合成温度200℃以上就会对设备的安全性能要求极高,成本自然而然地升高。水热反应温度的不同,产物颗粒的粒径分布同样差异性很大。

[0005] 目前关于水热法制备磷酸铁锂正极材料的专利如下:

[0006] 现有文献提供了一种磷酸铁锂及其制备方法和应用。该方法通过调节两次水热反应的PH以及两次快速升温制备较低杂相且颗粒粒径较小的磷酸铁锂,表现出优异的电化学性能。

[0007] 另一篇现有文献提供了一种锂一种磷酸铁锂材料的制备方法,包括通过添加醇类作为反应的溶剂,抑制了磷酸铁在醇类溶液中的三级电离,减少了副反应的进行,并且醇类溶液的极性相对于水较小,固体颗粒分散性较好,不会出现团聚现象,所制得磷酸铁锂具有较高的比容量和较好的容量保持率,材料的性能得到大幅度的提升。

[0008] 又一篇现有文献提供了一种控制结晶制备高性价比磷酸铁锂前驱体的合成方法,包括通过将锂盐溶液、亚铁盐溶液和磷酸盐溶液制成混合溶液,调节溶液的pH,在低温下制备磷酸铁锂的前驱体并得到副产品磷酸锂,此合成方法简单快捷,其反应条件易控制,便于推广适用,有利于工业化实施。

[0009] 现有的水热反应存在的缺陷为:

[0010] (1) 低的水热反应温度导致水热反应不完全,水热反应过程的产物会存在磷酸锂、磷酸亚铁等杂相等,会严重影响材料的电化学性能。

[0011] (2) 水热反应过程的产物存在Li/Fe反位缺陷,不利于锂离子从其结构中快速的脱嵌。

[0012] (3) 水热过程中产物颗粒的粒度分布不均匀,不利于提高材料的压实密度。

[0013] 为了解决上述问题,需要提供一种新的磷酸铁锂材料的制备方法。

发明内容

[0014] 本发明的主要目的在于提供一种磷酸铁锂、其制备方法、锂离子电池及电力驱动装置,以解决现有的水热合成法制得的磷酸铁锂正极材料存在杂相多,存在Li/Fe反位缺陷,且粒度分布不均匀,导致其存在电化学性能不佳和压实密度低的问题。

[0015] 为了实现上述目的,本发明一方面提供了一种磷酸铁锂的制备方法,该磷酸铁锂的制备方法包括:在第一惰性气氛和酸性条件下,使可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物与水进行第一水热合成反应,得到第一固液混合物;对第一固液混合物进行强制分散,得到分散液在第二惰性气氛下,使分散液进行第二水热合成反应,得到磷酸铁锂,其中第二水热合成反应的温度高于第一水热合成反应的温度,同时在第二水热合成反应过程中进行原料补充,原料包括可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物。

[0016] 进一步地,第一水热合成反应的温度为 $110^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $2\sim 5\text{h}$,反应体系的pH为 $4\sim 6$ 。

[0017] 进一步地,强制分散过程包括:采用机械搅拌装置对第一固液混合物进行高速搅拌,且搅拌速度为 $40\sim 60\text{r/min}$,搅拌时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

[0018] 进一步地,第二水热合成反应的反应温度为 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $0.5\sim 1\text{h}$,升温速率为 $-10\sim 10^{\circ}\text{C/min}$ 。

[0019] 进一步地,第一水热合成反应中,可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物的摩尔数之比为 $3:(0.9\sim 1.5):(0.9\sim 1.5)$;原料补充步骤中,可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物的摩尔数之比为 $(0\sim 1.5):(1\sim 2.5):(1\sim 2.5)$,且在原料补充步骤中,控制整个反应液中的固体含量为 $20\%\sim 50\%$ 。

[0020] 进一步地,可溶性锂源化合物选自氢氧化锂、氯化锂、碳酸锂、乙酸锂、氟化锂、溴化锂、硝酸锂、草酸锂和三氟甲烷磺酸锂组成的组中的一种或多种;可溶性二价铁源化合物选自硫酸亚铁、氯化亚铁、乙酸亚铁、硝酸亚铁和草酸亚铁组成的组中的一种或多种;可溶性磷源化合物选自磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢锂组成的组中的一种或多种。

[0021] 本申请的第二方面还提供了一种磷酸铁锂的制备方法,磷酸铁锂的制备方法包括:通过上述第二水热合成反应,制得固相产物;使固相产物与碳包覆剂进行煅烧,得到碳

包覆的磷酸铁锂。

[0022] 本申请的第三方面还提供了一种磷酸铁锂,磷酸铁锂采用本申请提供的制备方法制得。

[0023] 本申请的第四方面还提供了一种锂离子电池,包括正极材料,正极材料包括本申请提供的磷酸铁锂。

[0024] 本申请的第五方面还提供了一种电力驱动装置,电力驱动装置包括本申请提供的锂离子电池。

[0025] 应用本发明的技术方案,通过第一水热合成反应能够形成磷酸铁锂晶核,通过强制分散过程能够细化磷酸铁锂晶核的粒度,同时提高其分散性和均匀性。使第二水热合成反应的温度高于第一水热合成反应,有利于促使磷酸铁锂晶核中的磷酸锂和磷酸亚铁杂相生成磷酸铁锂晶相,从而减少最终获得的产物中的杂相,获得高纯相的磷酸铁锂产物。同时在磷酸铁锂晶体生长的过程中,提高水热反应的温度能减少铁的错位现象,获得稳定的磷酸铁锂结晶产物。此外,第二水热合成反应过程中,温度的提升和原料的补充有利于调控晶核成核分布方式和生长速率,从而获得颗粒分布较为均匀的产物,进而提高正极材料的压实密度。在此基础上,采用上述方法制得的磷酸铁锂材料具有杂相少,纯度高,粒度分布均匀,有利于缩短锂离子在材料中的扩散路径,从而能够大大提升材料的动力性能。作为锂离子电池正极材料,能够表现出优异的电化学性能。

附图说明

[0026] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0027] 图1为实施例1至3制得的磷酸铁锂材料的XRD图;

[0028] 图2为实施例1、4及对比例1和2制得的磷酸铁锂材料的粒径分布对比图。

具体实施方式

[0029] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

[0030] 正如背景技术所描述的,现有的水热合成法制得的磷酸铁锂正极材料中杂相多,存在Li/Fe反位缺陷,且粒度分布不均匀,导致其存在电化学性能不佳的问题。为了解决上述技术问题,本申请提供了一种磷酸铁锂的制备方法,该磷酸铁锂的制备方法包括:在第一惰性气氛和酸性条件下,使可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物与水进行第一水热合成反应,得到第一固液混合物;对第一固液混合物进行强制分散,得到分散液;在第二惰性气氛下,使分散液进行第二水热合成反应,得到磷酸铁锂,其中第二水热合成反应的温度高于第一水热合成反应的温度,同时在第二水热合成反应过程中进行原料补充,原料包括可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物。

[0031] 通过第一水热合成反应能够形成磷酸铁锂晶核,通过强制分散过程能够细化磷酸铁锂晶核的粒度,同时提高其分散性和均匀性。使第二水热合成反应的温度高于第一水热合成反应,有利于促使磷酸铁锂晶核中的磷酸锂和磷酸亚铁杂相生成磷酸铁锂晶相,从而减少最终获得的产物中的杂相,获得高纯相的磷酸铁锂产物。同时在磷酸铁锂晶体生长的

过程中,提高水热合成反应的温度能减少铁的错位现象,获得稳定的磷酸铁锂结晶产物。此外,第二水热合成反应过程中,温度的提升和原料的补充有利于调控晶核成核分布方式和生长速率,从而获得颗粒分布较为均匀的产物,进而提高正极材料的压实密度。在此基础上,采用上述方法制得的磷酸铁锂材料具有杂相少,纯度高,粒度分布均匀,有利于缩短锂离子在材料中的扩散路径,从而能够大大提升材料的动力性能。作为锂离子电池正极材料,能够表现出优异的电化学性能。

[0032] 第一水热合成的温度和反应时间可以采用本领域用的范围。在一种优选的实施例中,第一水热合成反应的温度为 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $2\sim 5\text{h}$,反应体系的pH为 $4\sim 6$ 。将第一水热合成反应的温度、反应时间限定在上述范围内有利于提高第一水热合成反应的反应速率,同时使其在酸性环境下反应有利于抑制亚铁离子的水解,从而减少杂相,提高磷酸铁锂的纯度。

[0033] 在一种优选的实施例中,强制分散过程包括:采用机械搅拌装置对第一固液混合物进行高速搅拌,且搅拌速度为 $40\sim 60\text{r/min}$,搅拌时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

[0034] 使第二水热合成反应的温度高于第一水热合成反应有利于减少杂相,并细化晶粒,提高其分布的均匀性。在一种优选的实施例中,第二水热合成反应的反应温度为 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $0.5\sim 1\text{h}$,升温速率为 $-10\sim 10^{\circ}\text{C/min}$ 。第二水热合成反应的温度、反应时间及升温速率包括但不限于上述范围,而将其限定在上述范围内有利于进一步提高制得的磷酸铁锂的纯度,进而有利于进一步提高其应用过程中的动力性能。

[0035] 第二水热合成反应中的升温过程可以是一直正升温,或先升后降,或者反复进行升温 and 降温的过程。比如,(a)从 140°C 升温到某个更高温度进行水热合成反应;(b)从 140°C 升温到某一更高温度保温一段时间后,继续升温到更高温度进行水热合成反应,此过程可以是反复几次升温、保温过程,每次升温的幅度、速率、保温时间可以相同也可以不同;(c)从 140°C 升温到 200°C 后,保温一段时间,降温到某一温度进行水热合成反应;(d)从 140°C 升温到 200°C 后,保温一段时间,降温到某一温度后保温一段时间,继续降温到更低温度进行水热合成反应,此过程可以是反复几次降温、保温过程,每次降温的幅度、速率、保温时间按可以相同也可以不同。

[0036] 在第二水热合成反应中,补充原料的时间点包括但不限于:(a)在升温过程补充原料;(b)在保温过程补充原料;(c)在降温过程补充原料。补充原料的方式可以是持续性的补充原料,也可以是分段式的。原料的补充可以是一次性补充,也可以是多次性补充,并且每次补充原料的量可以相同也可以不同,原料补充的速率可以相同也可以不同。为了进一步提高磷酸铁锂粒径的均匀性,从而提高其后续应用过程中的电化学性能,优选地,第二水热合成反应过程包括以下几种方案:(1)第一水热合成反应结束后,在第一阶段水热合成反应过程中采用升温速率为 10°C/min 快速升温至 140°C ,保温 $0.5\sim 1\text{h}$,补充原料,保持水热合成反应溶液中的固体含量为 $20\sim 50\%$;以 10°C/min 快速升温至 200°C ,保温 $1\sim 2\text{h}$ 进行第二阶段水热合成反应;然后以降温速率为 10°C/min 降温至 175°C ,保温 1h ;最后以降温速率为 5°C/min 降温至 140°C ,保温 2h 。(2)第一水热合成反应结束,进行原料补充,保持水热合成反应溶液中的固体含量为 $20\%\sim 50\%$;以 10°C/min 快速升温至 140°C ,保温 $0.5\sim 1\text{h}$ 后;以 10°C/min 快速升温至 175°C ,保温 1h ;以 10°C/min 快速升温至 200°C ,保温 1h ;自然冷却降温;(3)第一水热合成反应结束后补充原料,保持水热合成反应溶液中的固体含量为 $20\sim 50\%$,采用升

温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速升温至 140°C ,保温 $0.5\sim 1\text{h}$,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速升温至 200°C ,保温 1h ;以降温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 175°C ,保温 1h ;以降温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 140°C ,保温 2h 。

[0037] 在一种优选的实施例中,第一水热合成反应中,可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物的摩尔数之比为 $3:(0.9\sim 1.5):(0.9\sim 1.5)$ 。锂源化合物、铁源化合物及磷源化合物的摩尔数之比包括但不限于上述范围,而将其限定在上述范围内有利于降低杂相生成,更好地控制晶粒的生长,提高磷酸铁锂材料应用过程中的能量密度和放电比容量。

[0038] 在一种优选的实施例中,原料补充步骤中,可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物的摩尔数之比为 $(0\sim 1.5):(1\sim 2.5):(1\sim 2.5)$,且在原料补充步骤中,控制整个反应液中的固体含量为 $20\%\sim 50\%$ 。原料补充过程,将可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物的摩尔数之比以及原料液的补充量限定在上述范围内有利于进一步提高粒径分布的均匀性,同时抑制颗粒团聚,从而有利于进一步缩短锂离子在材料中的扩散路径,提升材料的动力性能。

[0039] 本申请采用的铁源化合物、磷源化合物和锂源化合物可以采用本领域的常用种类。在一种优选的实施例中,可溶性锂源化合物包括但不限于氢氧化锂、氯化锂、碳酸锂、乙酸锂、氟化锂、溴化锂、硝酸锂、草酸锂和三氟甲烷磺酸锂组成的组中的一种或多种;可溶性二价铁源化合物包括但不限于硫酸亚铁、氯化亚铁、乙酸亚铁、硝酸亚铁和草酸亚铁组成的组中的一种或多种;可溶性磷源化合物选自磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢锂组成的组中的一种或多种。

[0040] 为了进一步提高磷酸铁锂的导电性,本申请的第二方面还提供了另外一种磷酸铁锂的制备方法,该磷酸铁锂的制备方法包括:在第一惰性气氛和酸性条件下,使可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性锂源化合物进行第一水热合成反应,得到第一固液混合物;对第一固液混合物进行强制分散,得到分散液;在第二惰性气氛下,使分散液进行第二水热合成反应,制得固相产物;使固相产物与碳包覆剂进行煅烧,得到碳包覆的磷酸铁锂。

[0041] 本申请的第三方面还提供了一种磷酸铁锂,该磷酸铁锂采用本申请提供的上述制备方法制得。采用上述方法制得的磷酸铁锂材料具有杂相少,纯度高,粒度分布均匀,有利于缩短锂离子在材料中的扩散路径,从而能够大大提升材料的动力性能。相应地,作为锂离子电池正极材料,也能够表现出优异的电化学性能。

[0042] 本申请的第四方面还提供了一种电力驱动装置,该电力驱动装置包括本申请提供的锂离子电池。将含有上述磷酸铁锂的锂离子电池作为电力驱动装置的能源模块能够大大提升其储能和续航能力方面的优势。

[0043] 以下结合具体实施例对本申请作进一步详细描述,这些实施例不能理解为限制本申请所要求保护的范围。

[0044] 实施例1

[0045] 一种磷酸铁锂的制备方法,包括:

[0046] (1)第一次水热合成反应:

[0047] 将一定量的氢氧化锂、硫酸亚铁和磷酸按照其摩尔数之比为 $3:1:1$ 依次溶解于去离子水中形成溶液A,在室温下进行机械搅拌,控制溶液A的PH值为 $4\sim 6$,转移至高压水热反

反应釜中。在反应温度120℃下进行第一次水热合成反应,反应时间为3h,水热合成反应结束后自然冷却至室温,得到水热合成反应溶液B。

[0048] (2)强制分散:将溶液B进行高强度的机械搅拌持续2h,直至B溶液中沉淀物充分分散为止,其中搅拌速率为40r/min。

[0049] (3)第二次水热合成反应,第二次水热合成反应为多段变温过程,具体如下:

[0050] 将溶液B转移至高压反应釜中快速升温至140℃,升温速率为10℃/min,进行第一阶段水热合成反应,反应时间为1h。

[0051] 第一阶段水热合成反应结束后,将一定量的氢氧化锂、硫酸亚铁和磷酸按照相应的摩尔数之比为1:2:2,依次添加到水热反应釜中,保持水热合成反应溶液中的固体含量为35%,将水热反应釜的温度快速升高至200℃(升温速率为10℃/min),进行第二阶段水热合成反应,反应时间为1h。第二阶段水热合成反应结束后,将水热反应釜的温度降至175℃(降温速率为10℃/min),保持1h,最后将水热合成反应温度降至140℃(降温速率为5℃/min),进行第三阶段水热合成反应2h。第三阶段水热合成反应结束后,将获得的水热产物进行洗涤、过滤和干燥等过程,从而获得高纯相、高压实密度的磷酸铁锂材料。

[0052] 实施例2

[0053] 与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中第二阶段水热合成反应中,补入的原料中不含有氢氧化锂,且以磷酸和硫酸亚铁的摩尔数之比为1:1比例加入。其它步骤与实施例1相同。

[0054] 实施例3

[0055] 与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中第二阶段水热合成反应中,补入的原料以氢氧化锂、硫酸亚铁和磷酸的摩尔数之比为1:1:1的比例加入。其它步骤与实施例1相同。

[0056] 实施例4

[0057] 与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中第二阶段水热合成反应的反应温度为175℃,反应时间为2h,且不进行第三阶段水热合成反应。其它步骤与实施例1相同。

[0058] 实施例5

[0059] 与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中第二阶段水热合成反应的反应温度为160℃,反应时间为1h。第二阶段水热合成反应结束后,将产物体系的温度由160℃直接降至140℃进行第三阶段水热合成反应。其它步骤与实施例1相同。

[0060] 实施例6

[0061] 与实施例1的不同之处在于:原料补充过程中,可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物的摩尔数之比为0:2.5:2.5。其它步骤与实施例1相同。

[0062] 实施例7

[0063] 与实施例1的不同之处在于:原料补充过程中,可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物的摩尔数之比为1.5:1:1。其它步骤与实施例1相同。

[0064] 实施例8

[0065] 与实施例1的不同之处在于:原料补充过程中,可溶性锂源化合物、可溶性二价铁源化合物和可溶性磷源化合物的摩尔数之比为0:3:3。其它步骤与实施例1相同。

[0066] 实施例9

[0067] 与实施例1的不同之处在于:第二水热合成反应的过程为第一水热合成反应结束,

进行原料补充,保持水热合成反应溶液中的固体含量为20%~50%;以10℃/min快速升温至140℃,保温0.5~1h后;以10℃/min快速升温至175℃,保温1h;以10℃/min快速升温至200℃,保温1h;自然冷却降温。其它步骤与实施例1相同。

[0068] 实施例10

[0069] 与实施例1的不同之处在于:第二水热合成反应的过程为第一水热合成反应结束后补充原料,保持水热合成反应溶液中的固体含量为20~50%,采用升温速率为10℃/min快速升温至140℃,保温0.5~1h,以10℃/min快速升温至200℃,保温1h;以降速率为10℃/min降温至175℃,保温1h;以降速率为5℃/min降温至140℃,保温2h。其它步骤与实施例1相同。

[0070] 对比例1

[0071] 与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中第二水热合成反应温度恒定在140℃,其他步骤与实施例1相同。

[0072] 对比例2

[0073] 与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中第二次水热合成反应中没有进行原料补充处理,其他步骤过程与实施例1相同。

[0074] 性能测试:

[0075] 图1为实施例1至3制得的磷酸铁锂材料的XRD图;图2为实施例1、4及对比例1和2制得的磷酸铁锂材料的粒径分布对比图。

[0076] 将实施例1-10和对比例1、2制备得到的材料采用CR2032型扣式电池进行测试电化学性能,其中一极为本申请实施例中制备得到的核壳型碳包覆纳米级磷酸铁锂正极材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯的混合物(重量比97:1.5:1.5),另一极为金属锂片,电解液为1mol/L的 LiPF_6 溶解于EC/DMC/EMC(体积比1:1:1)的溶剂中。恒流充放电电压范围为2.0-3.7V。

[0077] 1)首次放电克容量及首次库伦效率测试:

[0078] 扣式电池组装完毕后,①充电:0.1C恒流充至3.7V,充电比容量记为 Q_1 ;②放电:0.1C恒流放至2V,放电比容量记为 Q_2 ;首次库伦效率简写为ICE, $\text{ICE} = Q_2/Q_1$ 。

[0079] 2)循环性能测试:

[0080] ①充电:1C恒流充至3.7V,间隔10min;②放电:1C恒流放至2V,间隔10min;③重复“①,②”3000圈;容量保持率简写为CR。

[0081] 3)倍率性能测试:

[0082] ①0.1C恒流充至3.7V,间隔10min后,再0.1C恒流放至2V;②重复“①”10圈;③将“①,②”中电流密度提升至1C、3C、5C和10C,其中1C、3C、5C和10C对应的放电容量分别为 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 和 Q_6 。

[0083] 实施例及对比例的锂离子电池正极材料性能测试见表1。

[0084] 表1

	循环性能			倍率性能			
	Q1 (mAh · g ⁻¹)	ICE (%)	CR (%)	Q3 (mAh · g ⁻¹)	Q4 (mAh · g ⁻¹)	Q5 (mAh · g ⁻¹)	Q6 (mAh · g ⁻¹)
实施例 1	165	99.1	98.6	161	158	149	145
实施例 2	147	88.3	83.3	127	111	102	93
实施例 3	148	89.6	81.5	123	107	96	88
实施例 4	156	96.7	95.3	154	148	143	132
[0085] 实施例 5	161	97.6	96.2	157	150	146	137
实施例 6	146	85.6	84.3	121	103	92	85
实施例 7	149	93.6	92.6	128	109	99	90
实施例 8	135	82.6	81.0	111	101	93	80
实施例 9	162	99.9	98.0	159	155	146	143
实施例 10	164	99.1	98.5	160	157	150	146
对比例 1	143	95.3	92.1	125	107	96	87
对比例 2	150	97.2	94.3	152	147	140	131

[0086] 从表1数据来看,比较实施例及对比例中数据可知,不同温度梯度下进行的多阶段水热合成反应以及水热过程中原料的补充可以调控磷酸铁锂成核晶核的分布方式与晶核生长的速率,使生长的磷酸铁锂颗粒尺寸分布更加均匀,有利于提升材料的压实密度,此外较高的水热合成反应温度下可以减少磷酸铁锂晶体的Li/Fe反位缺陷,有利于锂离子从晶格中快速的脱嵌,从而使电极材料的克容量、循环稳定性以及倍率性能会有显著地提升。

[0087] 从实施例1、2、3和6~8来看,在后续的水热过程补充各组原料的比例会影响产物的纯度,实施例2和实施例3的电极较差的电化学性能主要归结为产物磷酸铁锂中含有部分的杂相。实施例8电极表现出极差的电化学性能说明了产物磷酸铁锂中的杂质相已经更为明显。

[0088] 从实施例1和4来看,实施例4较差的电化学性能可以解释为由其磷酸铁锂的颗粒尺寸分布不均导致的。

[0089] 从实施例1和5来看,实施例5相对较差的循环性能和倍率性能归结为其磷酸铁锂晶体中可能存在较多的Li/Fe反位缺陷。

[0090] 从实施例1至10来看,第二水热合成过程中选择本申请优选的变温方式有利于进一步提升磷酸铁锂的电化学综合性能。

[0091] 从实施例1与对比例1和2来看,分段式调节水热合成反应的温度明显可以提高磷酸铁锂材料的电化学性能,这表明是可以通过调节水热合成反应的温度来控制磷酸铁锂晶核生长的速率。在水热合成反应过程中进行补充的原料,使磷酸铁锂成核晶核分布更为均匀。通过控制晶核的分布方式以及晶核的生长速率,从而使磷酸铁锂颗粒尺寸分布更为均匀,有利于提升材料的压实密度。对比例1中制得的磷酸铁锂虽然在较低电流下放电容量与本申请制得的产品相当,但是在高电流(10C)条件下,其放电容量明显会降低。对比例2制备磷酸铁锂过程中,没有进行原料的补充,导致锂源化合物的用量是过量的;虽然其获得的磷酸铁锂在应用过程中的电化学性能也较好,但是由于锂源化合物没有得到充分利用,因而磷酸铁锂的合成成本较高。

[0092] 需要说明的是,本申请的说明书和权利要求书中的术语“第一”、“第二”等是用于

区别类似的对象,而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的术语在适当情况下可以互换,以便这里描述的本申请的实施方式例如能够以除了在这里描述的那些以外的顺序实施。

[0093] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

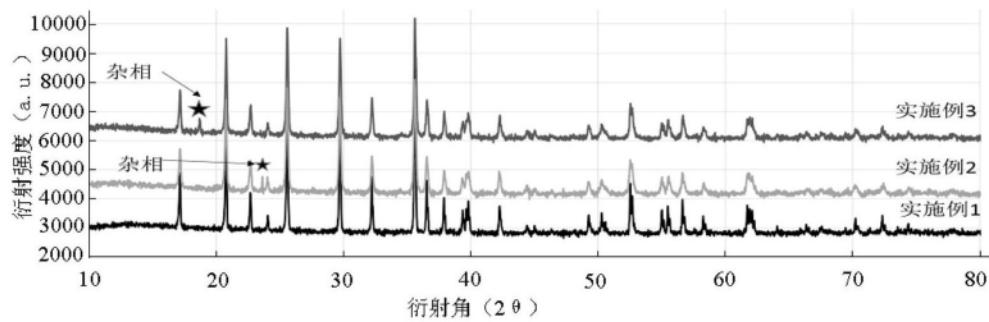


图1

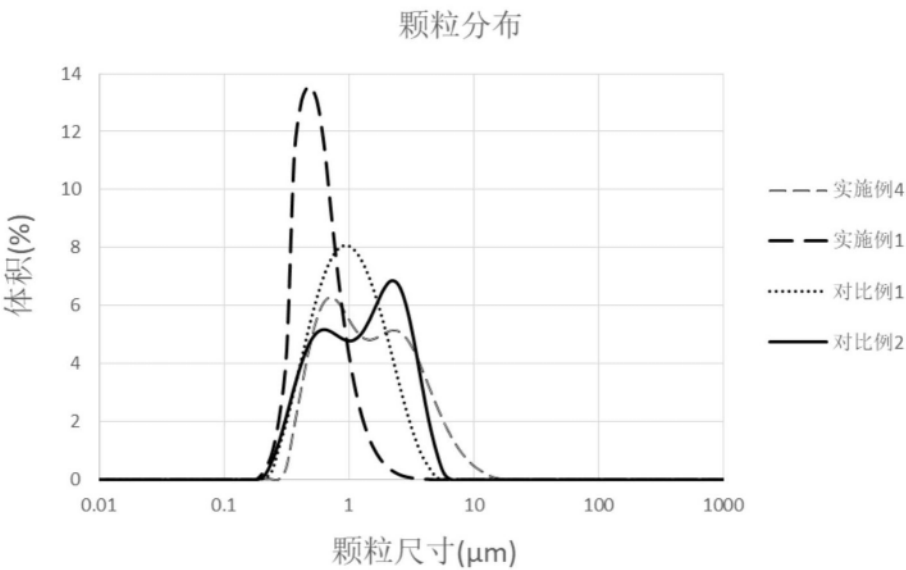


图2