



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108217618 A

(43)申请公布日 2018.06.29

(21)申请号 201611142164.3

(22)申请日 2016.12.13

(71)申请人 莫安琪

地址 542899 广西壮族自治区贺州市八步
区黄田镇里宁村

(72)发明人 莫安琪

(51)Int.Cl.

C01B 25/45(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料

(57)摘要

本发明提供一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料。磷酸铁锂材料电导率低,放电电压低,本方法通过掺杂稀土La和Ce,制备一种磷酸铁锂复合电极材料,该工艺简单,制备的电极材料电导率高、成分均匀,且制备工艺简单,具有良好的应用前景。

1. 一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料,其特征在于该电极材料的制备工艺按如下步骤进行:

(1)以 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、稀土La和稀土Ce粉末作为原料,依照 $\text{Li}_{1-(x+y)}\text{FeLa}_x\text{Ce}_y\text{PO}_4$ ($0.01 \leq x+y \leq 0.1$)的原子配例称取样品;

(2)将原料混合物和适量蔗糖倒入一球磨罐中,再投入一定质量比例的钢球,在汽油的保护下进行球磨;

(3)球磨一段时间后,把球磨后的合金微粉晾干;

(4)将晾干的粉末在隔绝氧气的条件下高温煅烧,煅烧后即得一种复合离子电极材料。

2. 如权利要求1所示的一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料,其特征在于,制备方法的步骤(2)中,蔗糖与原料的添加比例为0.2-0.3,球料比为15-20。

3. 如权利要求1所示的一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料,其特征在于,制备方法的步骤(2)中,行星式球磨机速度控制250-350 r/min运行。

4. 如权利要求1所示的一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料,其特征在于,制备方法的步骤(2)中,用行星式球磨机进行球磨的时间为20-40h。

5. 如权利要求1所示的一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料,其特征在于,制备方法的步骤(4)中,高温煅烧温度为600-900℃,煅烧时间为30-50h。

一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电极材料及其制备方法,特别涉及一种掺杂稀土元素的锂离子复合电极材料及其制备方法,属于电池领域。

背景技术

[0002] 1912年锂金属电池最早由Gilbert N. Lewis提出并研究,由于锂金属的化学特性非常活泼,使得对环境要求非常高,所以,锂电池长期没有得到应用。后来,日本索尼公司发明了以炭材料为负极,以含锂的化合物作正极的锂电池,在充放电过程中,没有金属锂存在,只有锂离子,这就是锂离子电池。当对电池进行充电时,电池的正极上有锂离子生成,生成的锂离子经过电解液运动到负极。而作为负极的碳呈层状结构,它有很多微孔,达到负极的锂离子就嵌入到碳层的微孔中,嵌入的锂离子越多,充电容量越高。

[0003] 磷酸铁锂材料由于安全性高、成本较低被广泛应用,但存在室温电导率低,放电电压低(3.4V)等缺点,都制约了自身的进一步应用。材料的选择是影响锂离子电池性能的第一要素,从材料角度来看,LiFePO₄具有稍微扭曲的六方密堆积排列结构,属于正交晶系,空间群为Pnma。在锂原子所在的a-c平面中,包含有PO₄四面体,这就限制了锂离子的移动空间,因此它的电导率比其它的层状化合物低。

[0004] 有文献指出,稀土元素能够代替了Li的位置,很好的融入到橄榄石结构中,且能够改提高LiFePO₄的导电率。本发明通过球磨工艺、高温固相法掺杂稀土La和Ce原子,制备一种磷酸铁锂复合电极材料。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种掺杂稀土元素的磷酸铁锂复合电极材料及其制备方法。该制备方法包括如下步骤:

(1)以Li₂CO₃、FeC₂O₄·2H₂O、Li₂CO₃、NH₄H₂PO₄、稀土La和稀土Ce粉末作为原料,依照Li_{1-(x+y)}FeLa_xCe_yPO₄(0.01≤x+y≤0.1)的原子配例称取样品;

(2)将原料混合物和适量蔗糖倒入一球磨罐中,再投入一定质量比例的钢球,在汽油的保护下进行球磨;

(3)球磨一段时间后,把球磨后的合金微粉晾干;

(4)将晾干的粉末在隔绝氧气的条件下高温煅烧,煅烧后即得一种复合离子电极材料。

[0006] 优先地,在步骤(2)中,蔗糖与原料的添加比例为0.2-0.3,球料比为15-20。

[0007] 优先地,在步骤(2)中,行星式球磨机速度控制250-350 r/min运行。

[0008] 优先地,在步骤(2)中,用行星式球磨机进行球磨的时间为20-40h。

[0009] 优先地,在步骤(4)中,高温煅烧温度为600-900℃,煅烧时间为30-50h。

[0010] 本发明具有下列优点和特性:

(1)制备的电极材料粉末电率高,容量大;

(2)重现性好,条件容易控制;

(3)制备工艺简单,易操作;

(4)流程短,易于实现工业化。

[0011] 实施例一:

取适量化学纯的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和稀土金属La、Ce粉末作为原料,按照 $\text{Li}_{0.9}\text{FeLa}_{0.01}\text{Ce}_{0.09}\text{PO}_4$ 的原子比例配料5g的原料,取一球磨罐,将配好5g原料的混合物和1.5g的蔗糖倒入罐中,再投入100g的钢球,然后用汽油装满罐,将盖盖紧后,放置球磨机上球磨,球磨速度设置250 r/min,球磨40h后,取出球磨罐,打开罐盖,倒出上层液体,让底层合金微粉自然晾干,待充分晾干后,将合金粉末装入充满氩气的石英玻璃管中并密封,然后把石英玻璃管放入600℃高温炉中进行烧结50h,烧结后待冷却,取出管内粉末即得一种磷酸铁锂复合电极材料。

[0012] 实施例二:

取适量化学纯的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和稀土金属La、Ce粉末作为原料,按照 $\text{Li}_{0.9}\text{FeLa}_{0.01}\text{Ce}_{0.09}\text{PO}_4$ 的原子比例配料10g的原料,取一球磨罐,将配好10g原料的混合物和3g的蔗糖倒入罐中,再投入150g的钢球,然后用汽油装满罐,将盖盖紧后,放置球磨机上球磨,球磨速度设置300 r/min,球磨30h后,取出球磨罐,打开罐盖,倒出上层液体,让底层合金微粉自然晾干,待充分晾干后,将合金粉末装入充满氩气的石英玻璃管中并密封,然后把石英玻璃管放入800℃高温炉中进行烧结40h,烧结后待冷却,取出管内粉末即得一种磷酸铁锂复合电极材料。

[0013]

实施例三:

取适量化学纯的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和稀土金属La、Ce粉末作为原料,按照 $\text{Li}_{0.9}\text{FeLa}_{0.01}\text{Ce}_{0.09}\text{PO}_4$ 的原子比例配料20g的原料,取一球磨罐,将配好20g原料的混合物和20g的蔗糖倒入罐中,再投入300g的钢球,然后用汽油装满罐,将盖盖紧后,放置球磨机上球磨,球磨速度设置350 r/min,球磨20h后,取出球磨罐,打开罐盖,倒出上层液体,让底层合金微粉自然晾干,待充分晾干后,将合金粉末装入充满氩气的石英玻璃管中并密封,然后把石英玻璃管放入900℃高温炉中进行烧结30h,烧结后待冷却,取出管内粉末即得一种磷酸铁锂复合电极材料。