



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108448113 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201810271437.7

(22) 申请日 2018.03.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108448113 A

(43) 申请公布日 2018.08.24

(73) 专利权人 中国地质科学院矿产综合利用研究所

地址 610041 四川省成都市武侯区二环路
南三段5号

(72) 发明人 刘述平 李超 廖祥文 张贻
周雄 冯雪茹 唐湘平

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 赵丽

(51) Int.Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 105870443 A, 2016.08.17

CN 102881901 A, 2013.01.16

CN 102104148 A, 2011.06.22

CN 101800315 A, 2010.08.11

审查员 成慧明

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子电池正极材料磷酸铁锂的制备方法,该方法是以掺杂有镁,或掺杂镁和稀土的电池级碳酸锂为锂源,将锂源与铁源、磷源、碳源配料、研磨,烘干获得掺杂改性的磷酸铁锂前躯体,再将前躯体焙烧处理得到磷酸铁锂正极材料产品;所述的电池级碳酸锂,其Mg含量为0.06~1.75%。本制备方法磨料时间短,较为节能,有利于实现磷酸铁锂均匀掺杂镁、铈或镧,尤其方便实现磷酸铁锂的锂位掺杂镁、铈或镧。本发明通过将稀土和/或镁复合于制备磷酸铁锂的电池级碳酸锂中,不但减少了磨料时间,成本较低,而且由该方法制备得到的磷酸铁锂正极材料的放电容量、循环性能、倍率性能均较优越,较好地满足了应用需求。

1. 一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:以掺杂有镁和稀土的碳酸锂为锂源,将锂源、铁源、磷源、碳源及掺杂金属化合物进行称量、混合,再加入高能球磨机中研磨3~8h,然后于70~80℃烘干即得磷酸铁锂前躯体将锂源与铁源、磷源、碳源配料、研磨,烘干获得掺杂改性的磷酸铁锂前躯体,再将前躯体焙烧处理得到磷酸铁锂正极材料产品;掺杂有镁和稀土的碳酸锂采用制备方法(一)或制备方法(二)得到:

所述的制备方法(一)是:将Li含量为300~6000mg/L的老卤进行富锂降镁处理,获得Li含量为6.0~38g/L、Mg含量为8~1740mg/L、Ca含量为1.2~50mg/L的氯化锂盐富锂溶液后,将氯化锂盐富锂溶液升温至70~95℃,在搅拌条件下加入Na₂CO₃溶液,加毕Na₂CO₃溶液,继续搅拌反应60~130min,最后经过滤、洗涤、干燥制得Li₂CO₃含量为93.9~99.4%,Mg含量为0.04~1.3%的碳酸锂产品;

制备方法(一)中掺杂稀土的方法是:在加入Na₂CO₃溶液的同时向氯化锂盐富锂溶液中缓慢滴加含有益组分稀土的稀土溶液;所述的稀土溶液为稀土元素Ce、La、Nd中的一种或多种的无机化合物溶液,亦或者是稀土元素Ce、La、Nd中的一种或多种的有机化合物溶液;所述稀土溶液中稀土的含量为5.0~80g/L,稀土在卤水电池级碳酸锂产品中的含量为:0.05~3.2%;

所述的制备方法(二)是:将以锂矿石为原料产出的硫酸锂溶液进行除杂处理,获得Li含量16~30g/L、Mg含量20~100mg/L、Ca含量2~4mg/L的硫酸锂净化液后,将温度为20~60℃硫酸锂净化液在搅拌条件下加入温度为80~90℃、溶有EDTA及聚乙二醇的Na₂CO₃溶液中,加毕硫酸锂净化液,于85~97℃继续搅拌反应30~60min,然后过滤、洗涤、干燥制得Li₂CO₃含量为93.1~99.4%,Mg含量为0.02~1.75%的碳酸锂产品;或者在获得硫酸锂净化液后,将温度为20~60℃、溶有EDTA及聚乙二醇的Na₂CO₃溶液加入温度为70~90℃的硫酸锂净化液中,加毕Na₂CO₃溶液,于85~97℃继续搅拌反应30~60min,然后过滤、洗涤、干燥制得Li₂CO₃含量为93.1~99.4%,Mg含量为0.02~1.75%的碳酸锂产品;

制备方法(二)中掺杂稀土的方法是:向硫酸锂净化液或Na₂CO₃溶液中滴加含有益组分轻稀土的稀土溶液;所述的稀土溶液为稀土元素Ce、La中的一种或多种的无机化合物溶液,或者是稀土元素Ce、La中的一种或多种的有机化合物溶液;所述稀土溶液中稀土的含量为5.0~80g/L,稀土在碳酸锂产品中的含量为:0.05~3.2wt%。

2. 根据权利要求1所述的一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述锂源、铁源、磷源及掺杂金属化合物按Li:Fe:P:M为1.00~1.05:1:1~1.03:0.001~0.04的摩尔比混合,其中M为掺杂金属;所述碳源按固相物料6~17%的重量比加入。

3. 根据权利要求2所述的一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述掺杂金属M为Mg、Ce、La、Ti中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述前躯体焙烧处理是:将磷酸铁锂前躯体置于箱式焙烧炉中,在氮气保护下于660~750℃烧结7~15小时,随炉冷却至25~50℃,出炉,粉碎、过筛、包装即得磷酸铁锂正极材料产品。

5. 根据权利要求1所述的一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述的铁源选自磷酸铁或草酸亚铁。

6. 根据权利要求1或5所述的一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在

于:所述的铁源为草酸亚铁时,选择磷酸二氢铵作为磷源。

7.根据权利要求5所述的一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,其特征在于:所述磷酸铁中掺入有钛,磷酸铁的Ti含量为0.15~0.32%。

一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极材料磷酸铁锂的制备方法,特别是涉及一种磷酸铁锂正极材料的掺杂改性方法,属于锂离子电池正极材料技术领域。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂作为一种重要的锂离子电池正极材料在电动汽车、储能装置等中得到了广泛应用。由于磷酸铁锂的电子电导率、离子电导率低,为了提高磷酸铁锂的电性能,通常采取以下方式:减少材料粒度、包覆导电层、离子掺杂。离子掺杂法主要是指在磷酸铁锂晶格中的阳离子位置掺杂一些导电性好的金属离子,改变晶粒的大小,造成材料的晶格缺陷,从而提高晶粒内电子的导电率以及锂离子的扩散速率,进而达到提高 LiFePO_4 材料电性能的目的。目前,掺杂的金属离子主要有 Ti^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 V^{3+} 、 Mg^{2+} 等。

[0003] 磷酸铁锂晶格中的阳离子位置掺杂,分锂位掺杂及铁位掺杂。其中,锂位掺杂常用的掺杂元素为 Mg^{2+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 等。现有的研究表明,2-3种杂质的多元复合掺杂优于1种杂质的一元掺杂。

[0004] 在锂离子电池正极材料(磷酸铁锂、三元材料等)的制备中,杂质镁、稀土的掺杂使用得较多。目前,磷酸铁锂的镁离子掺杂通常采用在合成前驱体铁源(草酸亚铁、磷酸铁等)时,使微量的镁共沉淀于铁源中,或在配料时使用镁的有机酸盐(乙二酸镁等)、无机酸盐(如硝酸镁)作为掺杂剂。但向草酸亚铁中以共沉淀法掺镁较难定量控制;若配料、混料时以少量镁的化合物或少量稀土的化合物掺杂,则较难混合均匀,且对配料、混料、磨制的要求较高。

[0005] 相关专利申请如:1、CN 101070149A公开了一种真空碳还原制备的磷酸铁锂材料及方法,包括如下步骤:第一步 将铁源化合物、锂源化合物及掺杂金属化合物按P:Fe:Li:M的摩尔比为1:1:1:(0.001~0.05)的比例混合,其中M表述掺杂金属;第二步 将上述第一步混合得到的混合物置于真空高能球磨罐中,抽真空,球磨;第三步 将碳还原剂按Fe:C摩尔比1:0.8~1.6的比例,加入到上述第二步球磨处理好的混合物中,抽真空,继续球磨,得到反应前驱物;第四步 将上述反应前驱物转移至真空反应炉中,通入氮气、抽真空、加热,恒温下再通入氮气,密封冷却至室温,得到包覆碳的金属掺杂磷酸铁锂正极材料;所述的掺杂金属化合物包括磷酸二氢铝、氧化锌、氧化镁、氧化钴中的一种或几种。2、CN 103137966A公开了一种掺杂改性磷酸铁锂正极材料的制备方法,将锂源、铁源、磷源、掺杂源以及分散剂与粘结剂等物质置于搅拌球磨机内混合均匀,然后采用旋转重力减形复合造粒技术,采用一次真空干燥成型,将预烧结料制备成球颗粒形状,使预烧结料各组分达到均匀混合与致密的效果,将球形颗粒状预烧结料置入惰性气氛烧结炉中,经600~800℃煅烧数小时,随炉冷却并经粉碎、筛分后即得到磷酸铁锂正极材料;所述的锂源为碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂中的一种或一种以上,铁源采用草酸亚铁或氧化铁中的一种或一种以上,磷源采用磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、五氧化三磷中的一种或一种以上,所述的掺杂源物质为乙炔黑、导电炭黑、葡萄糖、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙二醇、金属氧化物中的一种或几种的混合物。上述专

利申请均存在磨料时间较长,微量的掺杂源物质较难与质量占比较大的铁源、锂源、碳源混合均匀的问题。

[0006] 我们知道,电池级碳酸锂(Li_2CO_3)是一种重要的无机化工产品,主要用作制备锂离子电池正极材料(钴酸锂、三元材料、磷酸铁锂等)的锂源。目前,电池级碳酸锂要求其 Li_2CO_3 含量 $\geq 99.5\%$,杂质Pb含量 $< 0.0003\%$,Ca $< 0.005\%$ 。我国以锂矿石为原料的电池级碳酸锂要求其Mg含量 $< 0.008\%$,以卤水为原料的电池级碳酸锂要求其Mg含量 $< 0.015\%$ 。

[0007] 为了在制备磷酸铁锂时使微量的掺杂组分均匀地掺入磷酸铁锂颗粒中,本发明通过将稀土和/或镁复合于制备磷酸铁锂的电池级碳酸锂中,使碳酸锂Mg含量为 $0.02\sim 1.73\%$,稀土含量为 $0.00\sim 3.2\%$,即可实现磷酸铁锂的锂位、铁位的均匀掺杂或多组分的均匀掺杂,从而获得电性能优良的磷酸铁锂正极材料。上述技术方法在国内外至今未见相关报道。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,以解决现有共沉淀法向草酸铁中掺镁时的较难定量控制,以及掺杂少量镁的化合物或少量稀土的化合物进行配料、混料时较难混合均匀,且对配料、混料、磨制的要求较高等问题。本发明通过将稀土和/或镁复合于制备磷酸铁锂的电池级碳酸锂中,不但减少了磨料时间,降低了生产成本,而且由该方法制备得到的磷酸铁锂正极材料的放电容量、循环性能、倍率性能均较优越,较好地满足了应用需求。

[0009] 为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0010] 一种掺杂改性的磷酸铁锂正极材料的制备方法,该方法是以掺杂有镁,或掺杂镁和稀土的电池级碳酸锂为锂源,将锂源与铁源、磷源、碳源配料、研磨,烘干获得掺杂改性的磷酸铁锂前躯体,再将前躯体焙烧处理得到磷酸铁锂正极材料产品。

[0011] 所述的电池级碳酸锂,其Mg含量为 $0.06\sim 1.75\%$,优选Mg含量为 $0.5\sim 1.3\%$ 。

[0012] 所述的电池级碳酸锂,其稀土含量为 $0.00\sim 3.2\%$,稀土元素选自轻稀土元素Ce、La或两种的组合。

[0013] 所述电池级碳酸锂按下述方法(一)或方法(二)制备获得:

[0014] 方法(一):将Li含量为 $300\sim 6000\text{mg/L}$ 的老卤进行富锂降镁处理,获得Li含量为 $6.0\sim 38\text{g/L}$ 、Mg含量为 $8\sim 1740\text{mg/L}$ 、Ca含量为 $1.2\sim 50\text{mg/L}$ 的氯化锂盐富锂溶液后,将氯化锂盐富锂溶液升温至 $70\sim 95^\circ\text{C}$,在搅拌条件下加入 Na_2CO_3 溶液,加毕 Na_2CO_3 溶液,继续搅拌反应 $60\sim 130\text{min}$,最后经合成、过滤、洗涤、干燥制得 Li_2CO_3 含量为 $93.9\sim 99.4\%$,Mg含量为 $0.04\sim 1.3\%$ 的电池级碳酸锂产品。

[0015] 上述方法(一)中,当碳酸锂的合成温度较高,即所述氯化锂盐富锂溶液的温度达 $85\sim 95^\circ\text{C}$ 时,为了有效地控制碳酸锂产品的粒度,通常在合成反应前还向碳酸钠溶液或氯化锂盐富锂溶液中加入聚乙二醇,所述聚乙二醇的加入量为碳酸锂产品重量的 $0.2\sim 0.4\%$ 。

[0016] 上述方法(一)中,所述的 Na_2CO_3 溶液,其中 Na_2CO_3 的含量为 $200\sim 310\text{g/L}$ 、Mg的含量为 $20\sim 30\text{mg/L}$,每升氯化锂盐富锂溶液中 Na_2CO_3 溶液的加入量为化学计量的 $1.07\sim 1.17$ 倍。

[0017] 上述方法(一)中,为了使碳酸锂产品具有更佳的使用性能,还可在加入 Na_2CO_3 溶液的同时向氯化锂盐富锂溶液中缓慢滴加含有益组分稀土的溶液;所述的稀土溶液为稀土元

素Ce、La、Nd中的一种或多种的无机化合物溶液,亦或者是稀土元素Ce、La、Nd中的一种或多种的有机化合物溶液;所述稀土溶液中稀土的含量为5.0~80g/L,稀土在卤水电池级碳酸锂产品中的含量为:0.05~3.2%。

[0018] 上述方法(一)中,当所述氯化锂盐富锂溶液的Li/Ca质量比 <4300 时,先选择性除去溶液中的Ca杂质后,再加入 Na_2CO_3 溶液,具体方法是:在氯化锂盐富锂溶液中加入浓度为75~120g/L的氢氧化钠溶液调节pH值为6.5~7.0,升温至30~60℃,然后按化学计量的1.7~2.2倍加入 Na_2CO_3 ,反应40~60min,再经过滤将富锂溶液中70~94%的Ca杂质除去。

[0019] 方法(二):将以锂矿石为原料产出的硫酸锂溶液进行除杂处理,获得Li含量16~30g/L、Mg含量20~100mg/L、Ca含量2~4mg/L的硫酸锂净化液后,将温度为20~60℃硫酸锂净化液在搅拌条件下加入温度为80~90℃、溶有EDTA及聚乙二醇的 Na_2CO_3 溶液中,加毕硫酸锂净化液,于85~97℃继续搅拌反应30~60min,然后过滤、洗涤、干燥制得 Li_2CO_3 含量为93.1~99.4%,Mg含量为0.02~1.75%的电池级碳酸锂产品;或者在获得硫酸锂净化液后,将温度为20~60℃、溶有EDTA及聚乙二醇的 Na_2CO_3 溶液加入温度为70~90℃的硫酸锂净化液中,加毕 Na_2CO_3 溶液,于85~97℃继续搅拌反应30~60min,然后过滤、洗涤、干燥制得 Li_2CO_3 含量为93.1~99.4%,Mg含量为0.02~1.75%的电池级碳酸锂产品。

[0020] 上述方法(二)中,所述的 Na_2CO_3 溶液,其中 Na_2CO_3 的含量为280~300g/L、Mg的含量为10~30mg/L,每升硫酸锂净化液中 Na_2CO_3 溶液的加入量为化学计量的1.1~1.2倍。

[0021] 上述方法(二)中,为了获得Ca含量较低的碳酸锂产品, Na_2CO_3 溶液中加入适量的EDTA。所述EDTA与 Na_2CO_3 溶液中钙的摩尔比为1.5:1~2.5:1。

[0022] 上述方法(二)中,为了使碳酸锂产品具有更佳的使用性能,还可向硫酸锂净化液或 Na_2CO_3 溶液中滴加含有益组分轻稀土的稀土溶液;所述的稀土溶液为稀土元素Ce、La中的一种或多种的无机化合物溶液,或者是稀土元素Ce、La中的一种或多种的有机化合物溶液;所述稀土溶液中稀土的含量为5.0~80g/L,稀土在电池级碳酸锂产品中的含量为:0.05~3.2wt%。

[0023] 上述方法(二)中,为了获得粒度较小的碳酸锂产品, Na_2CO_3 溶液中加入聚乙二醇。所述聚乙二醇的加入量为碳酸锂产品重量的0.2~0.4%。

[0024] 所述的铁源选自草酸亚铁或磷酸铁,优选磷酸铁。

[0025] 当选择磷酸铁为铁源时,其同时亦为磷源;当以草酸亚铁为铁源时,则选择磷酸二氢铵作为磷源。

[0026] 为进一步提高磷酸铁锂的电性能,通常需要进行镁、钛二元掺杂;本发明是通过碳酸锂将镁掺杂于磷酸铁锂中,钛以常规的共沉淀法事先掺入磷酸铁中,磷酸铁的Ti含量为0.15~0.32%。

[0027] 所述的碳源选自葡萄糖或蔗糖。

[0028] 所述磷酸铁锂前躯体的制备方法是:将锂源、铁源、磷源、碳源及掺杂金属化合物进行称量、混合,再加入高能球磨机中研磨3~8h,然后于70~80℃烘干即得磷酸铁锂前躯体。

[0029] 所述锂源、铁源、磷源及掺杂金属化合物按Li:Fe:P:M为1.00~1.05:1:1~1.03:0.001~0.04的摩尔比混合,其中M为掺杂金属;所述碳源按固相物料6~17%的重量比加入。在球磨过程中可添加为固相物料重量的82~92%的无水乙醇。

[0030] 所述掺杂金属M为Mg、Ce、La、Ti中的一种或多种。

[0031] 所述前躯体焙烧处理是：将磷酸铁锂前躯体置于箱式焙烧炉中，在氮气保护下于660~750℃焙烧7~15小时，随炉冷却至25~50℃，出炉，粉碎、过筛、包装即得磷酸铁锂正极材料产品。

[0032] 与现有技术相比，本发明具有以下优点及有益效果：

[0033] 1、磷酸铁锂的掺杂，现有技术是采用向铁源（草酸亚铁或磷酸铁）、锂源（碳酸锂或氢氧化锂）配料中加入待掺杂元素的化合物，或者事先将掺杂元素（如镁）复合于铁源（如草酸亚铁）中，也有将钛共沉淀于磷酸铁中进行单一掺钛的报道；但是，在进行二种或二种以上的多元复合掺杂时，微量的掺杂组分却较难与铁源、锂源等主要原料混合均匀。本发明通过将镁，或镁和稀土事先复合于作为锂源的碳酸锂中，不但有利于制备磷酸铁锂时掺镁，掺稀土，或镁及稀土的均匀掺杂，尤其利于在磷酸铁锂的锂位掺杂Mg、Ce、La。

[0034] 2、为了将掺杂组元与主要原料混合均匀，现有技术对铁源、锂源（如碳酸锂）、Mg等掺杂组分（如乙酸镁）的混合料进行磨料、混合，需要的时间较长，通常为5~16h；而本发明由于事先将掺杂组元复合于锂源（碳酸锂）、铁源（磷酸铁）中，因此所需的磨料时间较短，仅为3~5h，较为节能。

[0035] 3、本发明通过将有益组分镁、或镁和稀土，与碳酸锂进行复合，不但较容易地实现了磷酸铁锂的均匀掺杂，而且制得的磷酸铁锂正极材料有着较高的首次放电容量，较好的循环性能及倍率性能，较好的满足了应用需求。

具体实施方式

[0036] 为了详细说明本发明的技术内容和所实现的技术效果，提供如下实施例，但实施例本身并不构成对本发明的限制。

[0037] 一、本发明以下实施例中涉及到的铁源，包括：磷酸铁、含钛的磷酸铁、草酸亚铁，它们的主要化学成分（重量百分比）详见表（一）。

[0038] 1) 以双氧水氧化硫酸亚铁溶液中的 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} ，再向溶液中加入磷酸二氢铵进行反应，经过滤、洗涤、烘干，得到水合磷酸铁($FePO_4 \cdot 2H_2O$)；将水合磷酸铁于600~650℃下煅烧2h，即得磷酸铁($FePO_4$)。

[0039] 2) 采用共沉淀法向磷酸铁中加入钛，得到钛含量为0.15~0.32%的磷酸铁。含钛的磷酸铁的制备方法为：将按常规方法制备的含结晶水的磷酸铁加入磷酸浓度0.5mol/L的水溶液中，在温度为70~75℃、液固比3、搅拌条件下，将理论量的含钛溶液（硫酸氧钛溶于少量蒸馏水得到的溶液）缓慢滴加于磷酸铁浆液中，搅拌反应2h，然后过滤、烘干。将制得的掺钛磷酸铁在马弗炉中于600~650℃煅烧2h，得到掺钛无水磷酸铁。

[0040] 3) 电池级草酸亚铁为市售产品。

[0041] 表（一）铁源的主要化学成分/%

铁源	P	Fe	Ti	Ca	SO ₄ ²⁻	D ₅₀ /μm
磷酸铁	20.83	36.40	-	0.009	0.08	3.1
磷酸铁(含钛)	20.85	36.50	0.32	0.008	0.07	3.2
草酸亚铁	-	31.27	-	0.009	0.06	4.7

[0043] 二、实施例1中磷酸铁锂电性的测试方法为：

[0044] 将质量比为90:5:5的 LiFePO₄粉末、导电剂SP, 粘结剂PVDF溶于NMP, 制成固含量为42%的正极浆料, 并涂布于铝箔上, 经90~115℃的高温烘干后制成厚度为200μm的正极带, 将正极带于80℃下真空干燥8h后, 经滚压、冲切后制成直径为14mm的正极片。以制备的极片为正极, 金属锂片为负极, Celgard 2400为隔膜; 以1mol·L⁻¹的LiPF₆/EC+DMC+DEC (1:1:1) 为电解液, 在氩气手套箱中装配成半电池。然后在武汉蓝电 (LANDCT2001A型) 测试系统上测试循环和倍率性能。

[0045] 实施例1

[0046] 以含镁的碳酸锂为锂源, 以磷酸铁为铁源, 制备镁均匀掺杂的磷酸铁锂。

[0047] 实施例1-1

[0048] 以含镁0.06%的碳酸锂为锂源, 以磷酸铁为铁源, 制备镁均匀掺杂的磷酸铁锂 (LiMg_{0.001}Fe_{0.999}PO₄/C)。

[0049] 取48.00g磷酸铁、11.85g 镁含量为0.06%的碳酸锂、8.00g葡萄糖及72mL无水乙醇, 将上述物料加入高能球磨机中研磨3h, 于70℃烘干, 然后在氮气保护下升温至670℃烧结13h, 随炉冷却至25℃, 出炉, 研磨、过筛、包装即得掺杂镁的磷酸铁锂产品, 该产品编号为L-1-1a。

[0050] 实施例1-2

[0051] 以含镁0.65%的碳酸锂为锂源, 以磷酸铁为铁源, 制备镁均匀掺杂的磷酸铁锂 (LiMg_{0.01}Fe_{0.99}PO₄/C)。

[0052] 取48.00g磷酸铁、12.27g 镁含量为0.65%的碳酸锂、8.00g葡萄糖及80mL无水乙醇, 将上述物料加入高能球磨机中研磨3h, 于80℃烘干, 然后在氮气保护下升温至700℃烧结10h, 随炉冷却至40℃, 出炉, 研磨、过筛、包装即得掺杂镁的磷酸铁锂产品, 该产品编号为L-1-1b。

[0053] 实施例1-3

[0054] 以含镁1.74%的碳酸锂为锂源, 以磷酸铁为铁源, 制备镁均匀掺杂的磷酸铁锂 (LiMg_{0.03}Fe_{0.97}PO₄/C)。

[0055] 取48.00g磷酸铁、13.04g 镁含量为1.74%的碳酸锂、8.00g葡萄糖及80mL无水乙醇, 将上述物料加入高能球磨机中研磨4h, 于80℃烘干, 然后在氮气保护下升温至720℃烧结8h, 随炉冷却至50℃, 出炉, 研磨、过筛、包装即得掺杂镁的磷酸铁锂产品, 该产品编号为L-1-1c。

[0056] 与之对比, 以镁含量为0.005%的电池级碳酸锂为锂源, 加乙酸镁掺杂相同量的镁,

研磨时间为6h,然后在与实施例1-2同样的条件下合成,制备出磷酸铁锂产品,该产品编号为L-1-2。以镁含量为0.005%的电池级碳酸锂为锂源,在与实施例1-2同样的条件下,不掺杂镁制备磷酸铁锂产品,该产品编号为L-1-3。产品的电性能测试有关结果见表1。

[0057] 表1 磷酸铁锂正极材料电性能指标对比

样品编号	掺杂方式	磨料 时间/h	磷酸铁锂放电性能 (mAh/g)			
			0.1C	1C	1C循环10次	1C循环30次
L-1-1a	碳酸锂含 Mg 0.06%	3	151	132	127	127
L-1-1b	碳酸锂含 Mg 0.63%	3	160	140	136	136
L-1-1c	碳酸锂含 Mg 1.74%	3	155	134	125	125
L-1-2	掺乙酸镁 (掺镁量 同L-1-1b)	6	155	132	126	126
L-1-3	未掺杂	6	152	130	123	122

[0058] 实施例2

[0060] 以含稀土的碳酸锂为锂源,以磷酸铁为铁源,制备轻稀土均匀掺杂的磷酸铁锂。

[0061] 实施例2-1

[0062] 以镧含量为0.36%的碳酸锂为锂源,以磷酸铁为铁源,制备镧均匀掺杂的磷酸铁锂 ($\text{Li}_{0.997}\text{La}_{0.001}\text{FePO}_4/\text{C}$)。

[0063] 取48.00g磷酸铁、11.92g 镧含量为0.36%的碳酸锂、12.00g葡萄糖及80mL无水乙醇,将上述物料加入高能球磨机中研磨4h,于80℃烘干,然后在氮气保护下升温至680℃烧结13h,随炉冷却至30℃,出炉,研磨、过筛、包装即得掺杂镧的磷酸铁锂产品,该产品编号为L-2-1。

[0064] 实施例2-2

[0065] 以含镧1.75%的碳酸锂为锂源,以磷酸铁为铁源,制备镁均匀掺杂的磷酸铁锂 ($\text{Li}_{0.985}\text{La}_{0.005}\text{FePO}_4/\text{C}$)。

[0066] 取48.00g磷酸铁、11.97g 镧含量为1.75%的碳酸锂、8.00g葡萄糖及80mL无水乙醇,将上述物料加入高能球磨机中研磨3h,于80℃烘干,然后在氮气保护下升温至700℃烧结10h,随炉冷却至40℃,出炉,研磨、过筛、包装即得掺杂镧的磷酸铁锂产品,该产品编号为L-2-2。

[0067] 实施例2-3

[0068] 以含铈0.08%的碳酸锂为锂源,以磷酸铁为铁源,制备铈均匀掺杂的磷酸铁锂 ($\text{Li}_{0.9994}\text{Ce}_{0.0002}\text{FePO}_4/\text{C}$)。

[0069] 取48.00g磷酸铁、12.10g铈含量为0.08%的碳酸锂、8.00g葡萄糖及80mL无水乙醇,将上述物料加入高能球磨机中研磨3h,于80℃烘干,然后在氮气保护下升温至750℃烧结7h,随炉冷却至25℃,出炉,研磨、过筛、包装即得掺杂铈的磷酸铁锂产品,该产品编号为L-2-3。

[0070] 与之对比,以镁含量为0.005%的电池级碳酸锂为锂源,加草酸镧掺杂相同量的镧,研磨时间为6h,然后在与实施例2-1同样的条件下合成,制备出磷酸铁锂产品,该产品编号

为L-2-4。产品的电性能测试有关结果见表2。

[0071] 表2 掺稀土的磷酸铁锂正极材料电性能指标对比

样品编号	掺杂方式	磨料 时间/h	磷酸铁锂放电性能 (mAh/g)			
			0.1C	1C	1C 循环 10 次	1C 循环 30 次
L-2-1	碳酸锂含 La0.36%	3	158	139	135	134
L-2-2	碳酸锂含 La1.75%	3	162	140	136	137
L-2-3	碳酸锂含 Ce0.08%	3	156	137	133	132
L-2-4	掺草酸铈(掺 La 量 同 L-2-1)	6	156	136	133	133

[0072] 实施例3

[0074] 以含镁0.63%的碳酸锂为锂源,以含钛0.32%的磷酸铁为铁源,制备镁、钛复合掺杂的磷酸铁锂正极材料($\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.98}\text{Ti}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$)。

[0075] 取48.00g磷酸铁、12.17g镁含量为0.63%的碳酸锂、8.50g葡萄糖及80mL无水乙醇,将上述物料加入高能球磨机中研磨4h,于80℃烘干,然后在氮气保护下升温至680℃烧结12h,随炉冷却至35℃,出炉,研磨、过筛、包装即得掺杂镁、钛的磷酸铁锂产品,该产品编号为L-3-1。

[0076] 与之对比,加乙酸镁掺杂镁,加钛酸丁脂掺钛,制备出镁、钛复合掺杂的磷酸铁锂正极材料(Mg、Ti含量与前样相同)。该产品编号为L-3-2。产品的电性能测试结果见表3。

[0077] 表3 磷酸铁锂正极材料电性能指标对比

样品编号	掺杂方式	磨料 时间/h	磷酸铁锂放电性能 (mAh/g)			
			0.1C	1C	1C 循环 10 次	1C 循环 30 次
L-3-1	碳酸锂中复合镁、磷酸铁中复合钛	4	164	145	138	138
L-3-2	加乙酸镁、钛酸丁酯	6	161	142	135	135

[0078] 实施例4

[0080] 以含镁0.55%、含铈0.37%的碳酸锂为锂源,以含钛0.32%的磷酸铁为铁源,制备镁、铈、钛复合掺杂的磷酸铁锂正极材料。

[0081] 取48.00g磷酸铁、12.34g含镁0.55%、含铈0.37%的碳酸锂、8.50g葡萄糖及85mL无水乙醇,将上述物料加入高能球磨机中研磨3h,于80℃烘干,然后在氮气保护下升温至660℃烧结15h,随炉冷却至30℃,出炉,研磨、过筛、包装即得掺杂镁、铈、钛的磷酸铁锂产品,该产品编号为L-4-1。

[0082] 与之对比,加乙酸镁掺镁,加草酸铈掺铈,加钛酸丁脂掺钛,制备镁、铈、钛复合掺杂的磷酸铁锂(Mg、Ce、Ti的含量同编号为L-4-1的产品)正极材料,该产品编号为L-4-2。产品的电性能测试结果见表4。

[0083] 表4 磷酸铁锂正极材料电性能指标对比

样品编号	掺杂方式	磨料时间/h	磷酸铁锂放电性能 (mAh/g)			
			0.1C	1C	1C循环10次	1C循环30次
L-4-1	碳酸锂中复合镁、铈, 磷酸铁中复合钛	4	164	144	137	137
L-4-2	加乙酸镁、草酸铈、钛酸丁酯	6	161	143	135	135

[0085] 实施例5

[0086] 以含镁0.63%的碳酸锂为锂源,以草酸铁为铁源、磷酸二氢铵为磷源,制备镁均匀掺杂的磷酸铁锂 ($\text{LiMg}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4/\text{C}$)。

[0087] 实施例5-1

[0088] 取48.00g草酸铁、10.74g镁含量为0.63%的碳酸锂、31.21g磷酸二氢铵、6.00g葡萄糖及80mL无水乙醇,将上述物料加入高能球磨机中研磨4h,于80℃烘干,然后在氮气保护下升温至400℃煅烧6h,再升温至750℃烧结12h,随炉冷却至50℃,出炉,研磨、过筛、包装即得掺杂镁、钛的磷酸铁锂产品,该产品编号为L-5-1。

[0089] 实施例5-2

[0090] 取48.00g草酸铁、10.74g镁含量为0.63%的碳酸锂、31.21g磷酸二氢铵、6.00g葡萄糖及80mL无水乙醇,将上述物料加入高能球磨机中研磨4h,于75℃烘干,然后在氮气保护下升温至450℃煅烧3h,再升温至700℃烧结16h,随炉冷却至25℃,出炉,研磨、过筛、包装即得掺杂镁、钛的磷酸铁锂产品,该产品编号为L-5-2。

[0091] 与之对比,以镁含量为0.005%的电池级碳酸锂为锂源,加乙酸镁掺杂相同量的镁,研磨时间为6h,然后在与产品编号为L-5-2同样的条件下合成,产出的掺杂镁的磷酸铁锂产品,该产品编号为L-5-3。产品的电性能测试结果见表5。

[0092] 表5 磷酸铁锂正极材料电性能指标对比

样品编号	掺杂方式	磨料时间/h	磷酸铁锂放电性能 (mAh/g)			
			0.1C	1C	1C循环10次	1C循环30次
L-5-1	碳酸锂中复合镁	4	153	137	133	133
L-5-2	碳酸锂中复合镁	4	156	139	135	134
L-5-3	加乙酸镁掺镁	6	150	136	132	132

[0094] 从表1-5中的电性能测试结果可以看出,以事先复合有镁和/或稀土的电池级碳酸锂作为锂源,并与铁源、磷源、碳源配料,制备出的磷酸铁锂正极材料,相对于以常规电池级碳酸锂为锂源,在配料时使用镁的有机酸盐(乙二酸镁等)、无机酸盐(如硝酸镁),或稀土的草酸盐作为掺杂剂制备出的磷酸铁锂正极材料,其0.1C放电性能、1C放电性能皆较优,同时1C循环10次、1C循环30次的放电性能亦较优。