



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103985865 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201410208615. 3

(22) 申请日 2014. 05. 16

(71) 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街 2699 号

(72) 发明人 杜菲 陈楠 别晓非 魏英进
王春忠 陈岗

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任
公司 22201

代理人 王恩远

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010. 01)

H01M 4/1397 (2010. 01)

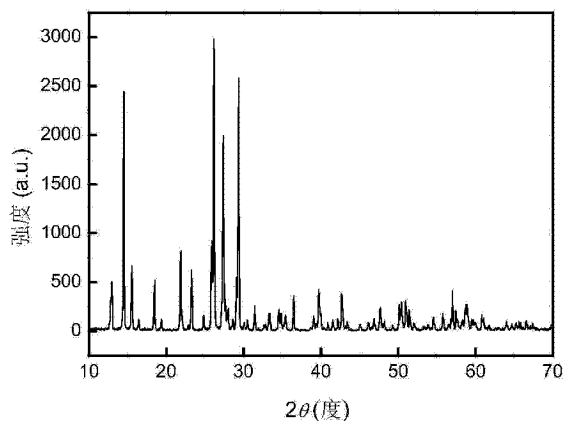
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明的一种钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料及其制备方法属锂离子电池电极材料的技术领域。锂电池负极材料的分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 。制备过程是原料氧化物混合湿磨形成粉体混合物、粉体混合物加压形成粉体混合物薄片、粉体混合物薄片烧结得到锂电池负极材料。本发明的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料具有单相及结晶性好、结构稳定、循环性能好等特点；作为负极材料在深度放电过程中表现出极高的放电比容量；材料制备方法简单、工艺要求低、易于工业批量生产。



1. 一种钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料,分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 。
2. 根据权利要求1所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料,其特征是,所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料,颗粒尺寸在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间。
3. 根据权利要求1或2所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料,其特征是,所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料,空间群 P-1,属于三斜晶系,晶体结构中, $[\text{FeO}_6]$ 八面体与 $[\text{LiO}_6]$ 三角双锥共边形成 $[\text{LiO}_6][\text{FeO}_6][\text{FeO}_6][\text{LiO}_6]$ 单层结构,层间由 $[\text{MoO}_4]$ 四面体连接,形成框架结构。
4. 一种权利要求1的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备方法,制备过程是:原料氧化物混合湿磨形成粉体混合物、粉体混合物加压形成粉体混合物薄片、粉体混合物薄片烧结形成钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料;
所述的原料氧化物混合湿磨形成粉体混合物,是将含锂、含铁、含钼的氧化物摩尔比 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{Mo} = 0.8 \sim 1.2 : 1 : 2$ 混合,加入无水乙醇或丙酮研磨 $1 \sim 2$ 小时,形成混合均匀的粉体混合物;
所述的粉体混合物加压形成粉体混合物薄片,是在 $18 \sim 22\text{MPa}$ 压力下,将粉体混合物压成 $2 \sim 3\text{mm}$ 的薄片;
所述的粉体混合物薄片烧结形成钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料,将粉体混合物薄片在 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 温度烧结时间 $6 \sim 48$ 小时,自然冷却,研磨成粉末,得到的分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料。
5. 根据权利要求4所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备方法,其特征是,所述的原料氧化物,是碳酸锂、三氧化二铁和三氧化钼。
6. 根据权利要求4或5所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备方法,其特征是,所述的烧结,是将粉体混合物薄片放入刚玉坩埚内并将刚玉坩埚置于马弗炉中,以 $3 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$,再在 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 温度区间烧结 $6 \sim 48$ 小时。
7. 根据权利要求4或5所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备方法,其特征是,所述的原料氧化物,摩尔比是碳酸锂:三氧化二铁:三氧化钼 = $1 : 1 : 2$ 。
8. 根据权利要求6所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备方法,其特征是,所述的烧结,烧结温度是 $645 \sim 655^\circ\text{C}$ 、烧结时间是 24 小时。
9. 一种权利要求1的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的用途,用于制作锂电池负极电极片;具体制作过程是:将分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料、导电助剂、粘结剂按 $70 \sim 80 : 10 \sim 20 : 10$ 的质量比均匀混合,真空干燥后加入 N-2-甲基吡咯烷酮制成浆料,涂在铜箔或铝箔衬底上;在 100°C 真空干燥 12 小时后在 $5 \sim 10\text{MPa}$ 压力下压紧,裁剪成所需形状的薄片即为锂电池负极电极片。
10. 根据权利要求9所述的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的用途,其特征是,所述的导电助剂为碳材料;所述的粘结剂为聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯。

一种钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电极材料的技术领域,具体涉及锂离子二次电池负极材料及其固相法的制备工艺。

背景技术

[0002] 现代工业的飞速发展,人类对于能源的需求日益增大。目前世界所利用能源的85%来自于化石原料(煤、石油、天然气等),这些原料是不可再生的,其造成的环境污染也在不断加剧。因此,绿色能源及其材料的研制开发,对于实现二十一世纪可持续发展战略,缓解能源危机和减轻环境污染压力都具有非常重要的意义。锂离子电池作为一种可循环使用的高效绿色新能源,是综合缓解能源、资源和环境问题的一种重要技术途径。特别是近年来基于锂离子电池而迅速发展起来的便携式电子产品、机动车辆、航空航天与国防装备的电源系统等众多应用领域,无不显示出锂离子电池对当今社会可持续发展的重要支撑作用。

[0003] 负极材料是锂离子电池的重要组成部分。锂离子电池负极材料大体包括:碳负极材料、锡基负极材料、含锂过渡金属氮化物过渡金属氧化物和磷化物负极材料、过渡金属硫化物负极材料,合金类负极材料。目前商业化的锂离子电池负极材料主要以石墨类碳材料为主,由于其比容量低和安全性差的问题制约了动力锂离子电池的进一步开发与应用。因此开发高比容量、安全性好的负极材料是当今研究工作的重点。

[0004] 传统意义上,聚阴离子型材料(如 LiFePO_4)大多作为正极材料使用,因其结构中聚阴离子集团在充放电过程中可以有效地起到稳定晶体结构的作用,所以聚阴离子型化合物作为正极材料以其优异的稳定性和安全性得到广泛的应用并实现了商业化。

发明内容

[0005] 本发明的目的是研究开发一种性能良好、合成方法简单、工艺要求低、易于生产的聚阴离子型锂二次电池负极材料。

[0006] 本发明的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的技术方案如下。

[0007] 一种钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料,分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 。

[0008] 钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的颗粒尺寸在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间。

[0009] 钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料空间群P-1,属于三斜晶系,该材料晶体结构中, $[\text{FeO}_6]$ 八面体与 $[\text{LiO}_6]$ 三角双锥共边形成 $[\text{LiO}_6][\text{FeO}_6][\text{FeO}_6][\text{LiO}_6]$ 单层结构,层间由 $[\text{MoO}_4]$ 四面体连接,形成框架结构。该材料晶胞参数: $a=6.75920 \text{ \AA}$ 、 $b=7.17730 \text{ \AA}$ 、 $c=7.23980 \text{ \AA}$ 、 α (alpha) = 90.8060° 、 β (beta) = 110.3150° 、 γ (gamma) = 105.3850° 。

[0010] 本发明钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备方法的技术方案如下。

[0011] 一种钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备方法,制备过程是:原料氧化物混合湿磨形成粉体混合物、粉体混合物加压形成粉体混合物薄片、粉体混合物薄片烧结形成

钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料；

[0012] 所述的原料氧化物混合湿磨形成粉体混合物，是将含锂、含铁、含钼的氧化物摩尔比 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{Mo} = 0.8 \sim 1.2 : 1 : 2$ 混合，加入无水乙醇或丙酮研磨 1 ~ 2 小时，形成混合均匀的粉体混合物；

[0013] 所述的粉体混合物加压形成粉体混合物薄片，是在 18 ~ 22MPa 压力下，将粉体混合物压成 2 ~ 3mm 的薄片；

[0014] 所述的粉体混合物薄片烧结形成钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料，将粉体混合物薄片在 500 ~ 1000℃ 温度烧结时间 6 ~ 48 小时，自然冷却，研磨成粉末，得到的分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料。

[0015] 所述的原料氧化物，可以是含锂、含铁、含钼的氧化物，优选使用碳酸锂 (Li_2CO_3)、三氧化二铁 (Fe_2O_3) 和三氧化钼 (MoO_3)。

[0016] 所述的烧结，可以将粉体混合物薄片放入刚玉坩埚内并将刚玉坩埚置于马弗炉中，最好以 3 ~ 10℃ /min 的升温速率从室温升至 500 ~ 1000℃，再在 500 ~ 1000℃ 温度区间烧结 6 ~ 48 小时。

[0017] 原料氧化物的最佳摩尔比是碳酸锂 (Li_2CO_3) : 三氧化二铁 (Fe_2O_3) : 三氧化钼 (MoO_3) = 1 : 1 : 2 ;最佳烧结温度是 645 ~ 655℃、烧结时间是 24 小时。

[0018] 一种钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的用途，用于制作锂电池负极电极片；具体制作过程是：将分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料、导电助剂、粘结剂按 70 ~ 80 : 10 ~ 20 : 10 的质量比均匀混合，真空干燥后加入 N-2- 甲基吡咯烷酮制成浆料，涂在铜箔或铝箔衬底上；在 100℃ 真空干燥 12 小时后在 5 ~ 10MPa 压力下压紧，裁剪成所需形状的薄片即为锂电池负极电极片。

[0019] 所述的导电助剂为碳材料，如乙炔黑或 Super P(导电碳黑) 等。

[0020] 所述的粘结剂为聚偏氟乙烯 (PVDF) 或聚四氟乙烯 (PTFE) 等材料。

[0021] 聚阴离子型钼酸盐化合物通常作为正极材料展现出良好的电化学性能，本发明的 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 作为负极材料，在深度放电过程中 (3.0 ~ 0.01V) 同样表现出极高的放电比容量。这不仅仅突破了含锂的聚阴离子化合物只能作为正极材料的传统观念，而且也探索发现和发现二次电池新型负极材料奠定了坚实的基础。

[0022] 本发明效果：分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料具有单相及结晶性好、结构稳定、循环性能好等特点；其制备方法简单、工艺要求低、易于工业批量生产。

附图说明

[0023] 图 1 : 本发明具体实施方式所制备的 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 粉末材料的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。

[0024] 图 2 : 本发明具体实施方式所制备的 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 粉末材料的透射电镜 (TEM) 图谱。

[0025] 图 3 : 本发明具体实施方式所制备的 N $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 粉末材料第 1、2、3、10 和 30 周的充放电曲线图 (电流密度为 56mA g^{-1} , 电压范围 0.01 ~ 3.0V)。

[0026] 图 4 : 本发明具体实施方式所制备的 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 粉末材料的循环性能图 (电流密

度为 56mA g^{-1} , 电压范围 $0.01 \sim 3.0\text{V}$ 。

具体实施方式

[0027] 实施例 1 分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备 (优选实施例)

[0028] 选取碳酸锂 (Li_2CO_3)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、三氧化钼 (MoO_3) 作为原料。按照碳酸锂 (Li_2CO_3):三氧化二铁 (Fe_2O_3):三氧化钼 (MoO_3) = 1 : 1 : 2 的摩尔比例混合, 混合后的原料放入玛瑙研钵, 加入无水乙醇进行湿磨 2 小时, 以形成均匀的粉体混合物。将粉体混合物在 20MPa 的压力下压成 2mm 的粉体混合物薄片。将粉体混合物薄片放入刚玉坩埚内并将刚玉坩埚置于马弗炉中, 以升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 650°C , 并在 $645 \sim 655^\circ\text{C}$ 温度下烧结 24 小时, 之后自然冷却, 研磨成粉末, 得到分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料。

[0029] 如图 1X 射线衍射仪图谱所示, 表明所制备的分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料为 P-1 型结构; 无其它相衍射线存在, 表明材料无杂质相存在。如图 2 所示, 透射电镜图谱显示制得的分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的颗粒尺寸在 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 之间。

[0030] 实施例 2 分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料的制备

[0031] 选取碳酸锂 (Li_2CO_3)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、三氧化钼 (MoO_3) 作为原料。按照碳酸锂 (Li_2CO_3):三氧化二铁 (Fe_2O_3):三氧化钼 (MoO_3) = $0.8 \sim 1.2$: 1 : 2 的摩尔比例混合, 混合后的原料放入玛瑙研钵, 加入无水乙醇进行湿磨 1 ~ 2 小时, 以形成均匀的粉体混合物。将粉体混合物在 $18 \sim 22\text{MPa}$ 的压力下压成 $2 \sim 3\text{mm}$ 的粉体混合物薄片。将粉体混合物薄片放入刚玉坩埚内并将刚玉坩埚置于马弗炉中, 在 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 温度区间烧结, 升温速率为 $3 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$, 烧结 6 ~ 48 小时后, 自然冷却, 研磨成粉末, 都能够得到分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料。

[0032] X 射线衍射仪图谱显示本发明制备的分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料均为 P-1 型结构, 无其它相衍射线存在, 表明材料无杂质相存在。

[0033] 实施例 3 用钼酸盐 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 聚阴离子型锂电池负极材料制备电极片

[0034] 将分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂电池负极材料、导电助剂、粘结剂按 $70 \sim 80$: $10 \sim 20$: 10 的质量比均匀混合, 并将混合物在 60°C 左右温度下真空干燥 12 小时以上, 之后加入 N-2- 甲基吡咯烷酮制成浆料, 均匀涂在铜箔或钢箔衬底上, 大约 100°C 真空干燥 12 小时以上, 之后在 $5 \sim 10\text{MPa}$ 压力下压紧, 裁剪成所需形状的薄片, 即为用分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂离子电池负极材料制备的电极片。

[0035] 实验用的电极片可以裁剪成每个电极片含 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 大约 $2 \sim 3\text{mg}$ 。

[0036] 所述的导电助剂为乙炔黑或 Super P 等碳材料。

[0037] 所述的粘结剂为 PVDF (聚偏氟乙烯) 或 PTFE (聚四氟乙烯) 等材料。

[0038] 实施例 4 用分子式为 $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ 的钼酸盐聚阴离子型锂离子电池负极材料制备的电极片组装电池, 并对组装的电池进行充放电循环测试

[0039] 将正负极壳、垫片、集流体、纯锂片、隔膜、电极片按一定顺序组装, 并在过程中滴加电解液。组装后在大约 10MPa 压力下进行封装, 整个过程在充满氩气气体的手套箱里进

行（水和氧的含量小于 1PPM）。

[0040] 所述的电解液选取 1mol/L LiPF_6 （六氟磷酸锂）与 EC（碳酸乙烯酯）/DMC（碳酸二甲酯）（体积比为 1 : 1）的混合溶液，或者选择与 EC/DEC（碳酸二乙酯）/EMC（碳酸甲乙酯）（体积比 1 : 1 : 1）的混合溶液，或者选择与 EC/DEC（体积比为 1 : 1）的混合溶液，或者选择与 EC/DMC（体积比为 3 : 7），或者选择与 EC/DMC/EMC（体积比为 1 : 1 : 1），或者选择 EC/DMC/EMC（体积比为 1 : 1 : 8），或者选择其他材料配比的溶液作为电解液。

[0041] 测试时，充放电电流密度为 56mA g^{-1} ，充放电电压为 $0.01\text{V} \sim 3.0\text{V}$ 。

[0042] 在 $0.01\text{V} \sim 3.0\text{V}$ 电压区间以 56mA g^{-1} 的电流密度进行恒流充放电，放电比容量高达 1034mA g^{-1} ，15 次循环后，充放电比容量稳定在 600mA g^{-1} 左右，在提供高比容量的同时展现出良好的循环稳定性，如图 3 所示。在 56mA g^{-1} 的电流密度下，15 次循环后，库伦效率仍保持在 97% 左右。如图 4 所示。

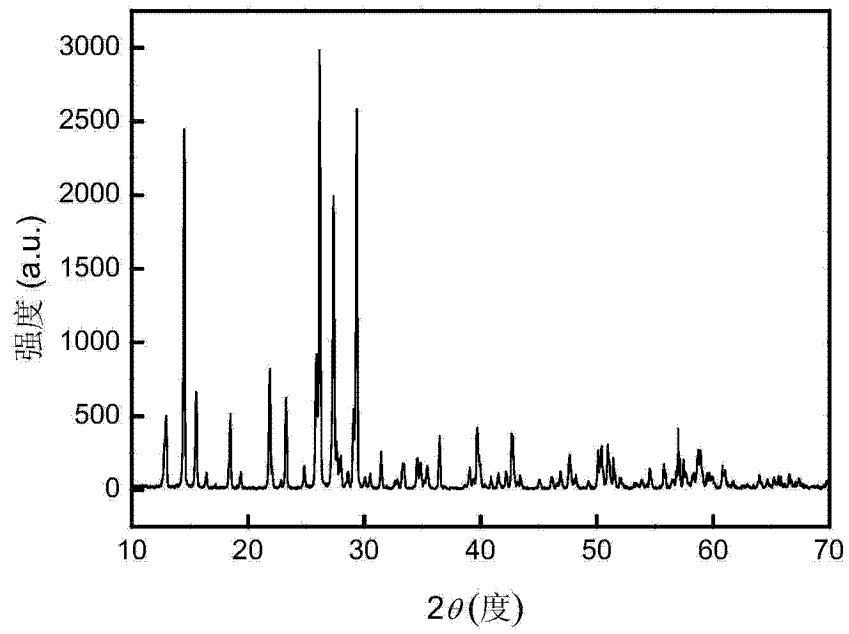


图 1

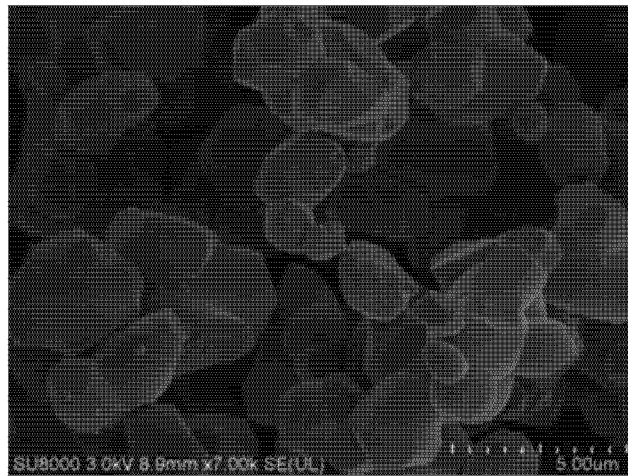


图 2

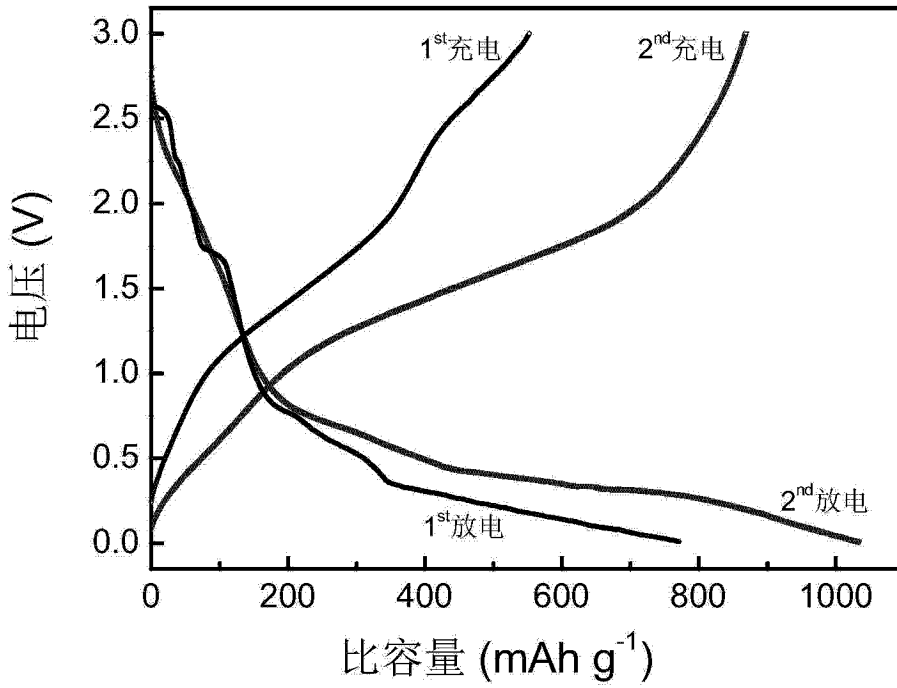


图 3

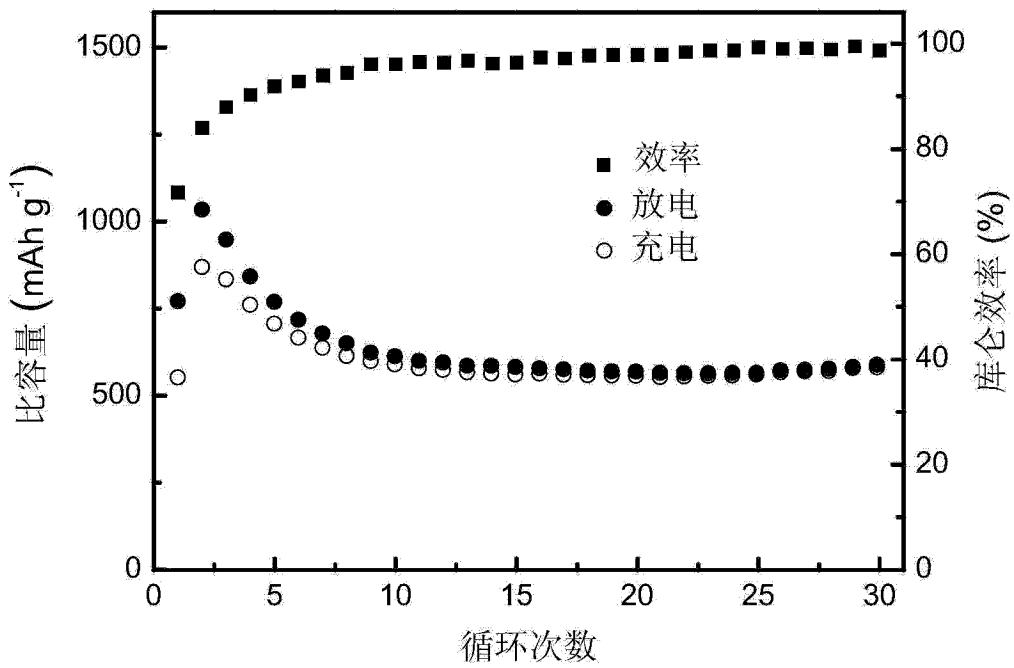


图 4