



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102225753 B

(45) 授权公告日 2013.06.26

(21) 申请号 201110123115.6

(22) 申请日 2011.05.13

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路  
866 号

(72) 发明人 高明霞 潘洪革 叶欣 刘永锋

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 贾静环

(51) Int. Cl.

H01M 4/1397(2010.01)

(56) 对比文件

CN 101950801 A, 2011.01.19, 实施例 1.

审查员 董凤强

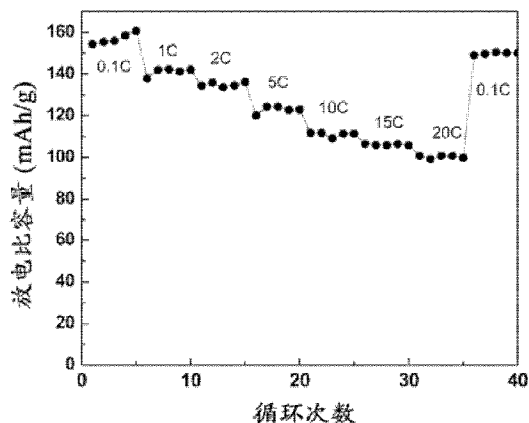
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种通过对采用固相法、液相法等各种合成方法制备的锂离子电池正极材料例如LiFePO<sub>4</sub>的前驱体进行变温联合煅烧,达到对合成锂离子电池正极材料结构和形貌的优化设计和控制,从而获得具有高倍率及超高倍率充放电特性的锂离子电池电极材料的制备方法。



1. 一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 提供锂离子电池正极材料的前驱体;
- (2) 对该前驱体进行变温联合煅烧;

其中,所述变温联合煅烧包括对该前驱体在 300-900℃的温度范围内实施在不同温度下进行的至少两次煅烧过程,

其中,在所述两次煅烧过程中,第一次煅烧的温度为 300 ~ 750° C,第二次煅烧的温度为 600 ~ 900° C;以及

其中,第一次煅烧的时间为 0.5 ~ 25 小时,第二次煅烧的时间为 0.5 ~ 15 小时。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中,第一次煅烧的温度为 400 ~ 700° C。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中,第一次煅烧的温度为 500 ~ 650° C。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中,第二次煅烧的温度为 600 ~ 800° C。

5. 根据权利要求 4 的方法,其中,第二次煅烧的温度为 650 ~ 750° C。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中,第一次煅烧的时间为 5 ~ 20 小时。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中,第二次煅烧的时间为 1 ~ 15 小时。

8. 一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 提供锂离子电池正极材料的前驱体;
- (2) 对该前驱体进行变温联合煅烧;

其中,所述变温联合煅烧包括对该前驱体在 300-900℃的温度范围内实施在不同温度下进行的至少两次煅烧过程,

其中,在所述两次煅烧过程中,第一次煅烧的温度为 600 - 900° C,第二次煅烧的温度为 300 ~ 750° C;以及

其中,第一次煅烧的时间为 0.5 ~ 15 小时,第二次煅烧的时间为 0.5 ~ 25 小时。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中,第一次煅烧的温度为 600 ~ 800° C。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中,第一次煅烧的温度为 650 ~ 750° C。

11. 根据权利要求 8 的方法,其中,第二次煅烧的温度为 400 ~ 700° C。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中,第二次煅烧的温度为 500 ~ 650° C。

13. 根据权利要求 8 的方法,其中,第一次煅烧的时间为 1 ~ 15 小时。

14. 根据权利要求 8 的方法,其中,第二次煅烧的时间为 5 ~ 20 小时。

15. 根据权利要求 1 ~ 14 中任一项的方法,其中,所述变温联合煅烧在惰性气氛或还原性气氛中进行。

16. 根据权利要求 1 ~ 14 中任一项的方法,其中,在变温联合煅烧步骤之前,对所述前驱体在 250 ~ 400℃的温度范围内进行预烧结。

17. 根据权利要求 1 ~ 14 中任一项的方法,其中,所述提供前驱体的步骤包括提供铁源、磷源、锂源和任选的碳源,然后通过固相机械活化法、固态直接机械球磨法、溶胶凝胶法或喷雾干燥法进行处理,由此获得前驱体。

18. 根据权利要求 1 ~ 14 中任一项的方法,其中所述锂离子电池正极材料为  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料。

19. 根据权利要求 1 ~ 18 中任一项的方法制备的锂离子电池正极材料。

20. 根据权利要求 19 的锂离子电池正极材料,其中所述锂离子电池正极材料的平均一

---

次颗粒尺寸小于 500nm, 且  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$  含量为 3.5 ~ 10 重量 %。

## 一种锂离子电池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的制备方法,属于能源材料技术领域,具体涉及一种通过对采用固相法、液相法等各种合成方法制备的锂离子电池正极材料的前驱体进行变温联合煅烧,达到对合成锂离子电池正极材料结构和形貌的优化设计和控制,从而获得具有高倍率及超高倍率充放电特性的锂离子电池电极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是 20 世纪 90 年代发展起来的绿色二次电池,与传统的铅酸、镍镉、镍氢等二次电池相比,锂离子电池以其可逆容量高、循环稳定性好、能量密度高、无记忆效应等优点而备受青睐,已在小型移动电源上得到广泛应用。传统的锂离子电池正极材料主要是钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ),由于含有贵金属,其价格较昂贵,基本占锂电池成本的一半以上,并且其有限的容量也制约了锂离子电池作为电动工具、电动车及混合电动车等用高能量密度、长循环寿命、绿色无污染和低成本二次电源的要求。因而开发新一代高性能、低成本的绿色锂离子电池正极材料具有重要意义。

[0003] 磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 锂离子电池正极材料由于具有循环寿命长、安全性能好、原料来源丰富、成本低、无毒性和安全性好等优势被认为是最有应用前景的电动汽车等用动力电池正极材料之一,并已经得到尝试性应用。但  $\text{LiFePO}_4$  材料电子电导率和离子电导率低的缺点制约了其在高倍率下的充放电性能,从而妨碍了其在锂离子电池正极材料上的规模化应用。目前常见的改性手段主要有对  $\text{LiFePO}_4$  材料的纳米化及多孔化、表面碳包覆以及掺杂等。

[0004] 到目前为止,在现有技术中通常通过对锂离子正极材料的前驱体进行一步煅烧获得正极材料。该一步煅烧法由于很难同时控制合成的材料中对材料高倍率性能起关键作用的结构因数,包括结晶性、颗粒尺寸和材料中高电导率相的含量等,因而合成正极材料的高倍率性能得不到有效保证。

[0005] 因此,需要开发新的工艺措施,实现对锂离子电池正极材料结构的优化设计和控制,使该材料兼具结晶性好、颗粒尺寸较小及高电导率化合物适量的优点。

### 发明内容

[0006] 本发明提供了一种制备锂离子电池正极材料的方法,该方法通过对采用固相法或液相法制备的合成锂离子电池正极材料的前驱体在不同温度段下进行分步煅烧的变温联合煅烧,实现对合成该材料结构和性能的优化设计和控制,兼具提高锂离子正极材料结晶性、控制其颗粒尺寸,从而获得具有高倍率及超高倍率充放电特性的锂离子电池正极材料。

[0007] 具体而言,本发明提供的锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 提供锂离子电池正极材料的前驱体;

[0009] (2) 对该前驱体进行变温联合煅烧;

[0010] 其中,所述变温联合煅烧包括对该前驱体在 300–900℃ 的温度范围内实施至少两

次煅烧。

[0011] 在一个实施方案中,通过本发明方法制备的锂离子电池正极材料为  $\text{LiFePO}_4$  电池正极材料。通过本发明的变温联合煅烧实现了对该  $\text{LiFePO}_4$  材料结构和性能的优化设计和控制,还提高了  $\text{LiFePO}_4$  锂离子正极材料的结晶性、控制其颗粒尺寸,同时原位引入高电导率的  $\text{Fe}_2\text{P}$  及  $\text{FeP}$ 。

#### 附图说明

[0012] 图 1 为实施例 1 所得到的  $\text{LiFePO}_4$  材料的扫描电镜照片。

[0013] 图 2 为实施例 1 所得到的  $\text{LiFePO}_4$  材料的 X-射线衍射图谱。

[0014] 图 3 为实施例 1 所得到的  $\text{LiFePO}_4$  在不同倍率下的放电容量。

[0015] 图 4 为采用实施例 1 相同的前驱体,在相同的气氛下,分别经 (a)  $600^\circ\text{C}$  煅烧 20 小时, (b)  $700^\circ\text{C}$  煅烧 4 小时, (c)  $700^\circ\text{C}$  煅烧 10 小时和 (d)  $800^\circ\text{C}$  煅烧 2 小时获得的  $\text{LiFePO}_4$  材料的 SEM 形貌。

[0016] 图 5 为采用实例 1 相同的前驱体,在相同的煅烧气氛下,分别经 (a)  $600^\circ\text{C}$  煅烧 20 小时, (b)  $700^\circ\text{C}$  煅烧 4 小时, (c)  $700^\circ\text{C}$  煅烧 10 小时和 (d)  $800^\circ\text{C}$  煅烧 2 小时获得的  $\text{LiFePO}_4$  材料在不同放电倍率下的放电容量。

#### 具体实施方式

[0017] 本发明提供的锂离子电池正极材料的制备方法,包括 (1) 提供锂离子电池正极材料的前驱体;和 (2) 对该前驱体进行变温联合煅烧,其中,所述变温联合煅烧包括对该前驱体在  $300\text{--}900^\circ\text{C}$  的温度范围内实施至少两次煅烧过程。

[0018] 在本发明的制备方法中,锂离子正极材料前驱体的提供可以采用本领域中使用的任何制备锂离子正极材料前驱体的技术。这些技术包括但不限于:固相法中将合成前驱体的各种原材料来源(例如铁源、磷源、锂源以及任选的碳源等)直接在固相下进行机械球磨合成前驱体;对原材料在蒸馏水、乙醇、丙酮等液相介质中进行球磨的方法并经去溶剂处理合成前驱体;液相法中溶胶-凝胶法、喷雾干燥法、共沉淀法等方法获得的前驱体,等等。

[0019] 在将通过上述的任何方法获得的锂离子电池正极材料前驱体烘干、研磨粉碎后,接着通过变温联合煅烧,从而形成正极材料。实施变温联合煅烧时,直接在还原性气氛或惰性气氛下,在  $300\text{--}900^\circ\text{C}$  的温度范围内对制得前驱体进行不同时间的分步变温联合煅烧。

[0020] 在一个优选的实施方案中,本发明的分步变温联合煅烧中的煅烧步骤可以分两次进行。第一次煅烧的温度可以小于第二次煅烧温度,但是第一次煅烧的温度也可以大于第二次煅烧温度。

[0021] 在一个实施方案中,本发明的变温联合煅烧包括两次煅烧过程:首先在  $300\text{--}750^\circ\text{C}$  的温度下煅烧 0.5-25 小时,随后再在  $600\text{--}900^\circ\text{C}$  下煅烧 0.5-15 小时。

[0022] 例如,可以首先在  $300\sim 750^\circ\text{C}$ 、优选  $400\sim 700^\circ\text{C}$ 、更优选  $500\sim 650^\circ\text{C}$  的温度下在较短的时间段进行第一次煅烧,例如煅烧时间为 0.5-25 小时、优选 5-20 小时、更优选 10-20 小时;随后再在  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ 、优选  $600\sim 800^\circ\text{C}$ 、更优选  $650\sim 750^\circ\text{C}$  下进行第二次煅烧,煅烧时间为 1-20 小时、优选 1-15 小时、更优选 1-6 小时。也可以先在  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ 、优选  $600\sim 800^\circ\text{C}$ 、更优选  $650\sim 750^\circ\text{C}$  下进行第一次煅烧,随后再在  $300\sim 750^\circ\text{C}$ 、优选

400 ~ 700℃、更优选 500 ~ 650℃ 的温度下进行第二次煅烧。

[0023] 在一个优选的实施方案中,第一次在 400 ~ 700℃ 煅烧 5 ~ 20 小时,接着第二次在 600 ~ 800℃ 煅烧 1 ~ 15 小时。

[0024] 在另一优选的实施方案中,第一次在 600 ~ 800℃ 煅烧 1 ~ 15 小时,接着第二次在 400 ~ 700℃ 煅烧 5 ~ 20 小时。

[0025] 在一个更优选的实施方案中,第一次在 500 ~ 650℃ 煅烧 10 ~ 20 小时,接着第二次在 650 ~ 750℃ 煅烧 1 ~ 6 小时。

[0026] 在另一个更优选的实施方案中,第一次在 650 ~ 750℃ 煅烧 1 ~ 6 小时,接着第二次在 500 ~ 650℃ 煅烧 10 ~ 20 小时。

[0027] 在实施变温联合煅烧之前,还可以对制得的前驱体在 250 ~ 400℃ 的温度在惰性气氛中进行预烧结。预烧结在一定程度上有利于提高材料的最终性能,通常预烧结 1 ~ 10 小时。

[0028] 进行预烧结后实施的变温联合煅烧可以在还原性气氛或惰性气氛下,在 500-900℃ 的温度范围内,进行不同时间的分步变温联合煅烧。

[0029] 在分步煅烧的各个煅烧步骤之间可以没有间隔,例如直接将温度变化到下一步,但是各步煅烧之间存在间隔也没有不利的影响。例如,可以在第一步煅烧后将材料冷却到室温,间隔任意长的一段时间后再进行第二步煅烧,只要间隔过程中不发生潮解即可,这可以通过例如置于干燥器中来实现。

[0030] 煅烧气氛可以是氮气或氩气等惰性气体,也可以是还原性气氛,如含有少量氢气的氩氢或氮氢等混合气体。

[0031] 在本发明方法中,获得前驱体的铁源可以是草酸亚铁、硝酸铁、柠檬酸铁、磷酸铁等,磷源可以是磷酸二氢铵、磷酸铁等,锂源可以是碳酸锂、柠檬酸锂、氢氧化锂、磷酸锂等,碳源可以是乙二醇等醇类、柠檬酸和月桂酸等酸类、蔗糖和葡萄糖等糖类以及聚乙烯醇(PVA)和聚四氟乙烯等聚合物。

[0032] 发明人发现,在制备  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料时,如果第一次煅烧为低温煅烧(例如低于 650℃ 或低于第二次煅烧的温度),一般需要在获得优良的结晶性后再进入第二次煅烧(此时为“高温煅烧”)。但是如果第一次煅烧为高温煅烧(例如高于 650℃ 或低于第二次煅烧的温度),则一般需要生成少量的  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$  后,再进入第二步煅烧(此时为低温煅烧)。

[0033] 在一个实施方案中,通过本发明方法制备  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料,最终得到的  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料中含有 1 ~ 15 重量%的  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$ 。并且  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$  的含量可以通过对变温联合煅烧的煅烧温度和煅烧时间进行调节而改变。

[0034] 发明人还发现,在第一次煅烧为低温煅烧时,第一次煅烧的结晶性可以通过随后的高温煅烧(第二次煅烧)过程得到改善和提高。在第一次煅烧为高温煅烧时,即使第一次煅烧未合成  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$ ,该高温煅烧可能也会对第二次煅烧(低温煅烧)过程产生  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$  是有利的。

[0035] 通过本发明制备的  $\text{LiFePO}_4$  材料的一次颗粒尺寸为近百纳米至几百纳米,主要在 100nm ~ 500nm。当一次颗粒存在团聚时,团聚颗粒的尺寸优选不超过 2  $\mu\text{m}$ 。由于颗粒尺寸不是几个至几十纳米的过度细小的纳米级度,因而在制备电极时,电极制备操作相对于几

个至几十纳米的材料较容易,并且有利于电极获得较高的压实密度。此外,通过本发明制备的  $\text{LiFePO}_4$  材料颗粒还具有很好的分散性,与本领域中已有方法(如一步煅烧法)获得的  $\text{LiFePO}_4$  材料颗粒相比,颗粒的团聚程度更小。

[0036] 当使用碳源制备前驱体时,优选通过本发明方法制备的  $\text{LiFePO}_4$  材料的颗粒表面可通过碳源实现碳包覆,从而提高材料的表面电导率,同时也起到控制颗粒尺寸的作用,可有效提高  $\text{LiFePO}_4$  材料的动力学性能和倍率性能。

[0037] 当不使用碳源制备前驱体时,本发明制备的  $\text{LiFePO}_4$  材料可以为基本不含碳的  $\text{LiFePO}_4$  材料,其高倍率和超高倍率性能可通过材料中原位生成的  $\text{Fe}_2\text{P}$  及  $\text{FeP}$  来保证,例如原位生成 1-15 重量%、优选 3.5 ~ 10 重量%的  $\text{Fe}_2\text{P}$  及  $\text{FeP}$ 。此外,不具有包覆碳的  $\text{LiFePO}_4$  材料具有较高的振实密度,有利于  $\text{LiFePO}_4$  电极体积容量密度的提高。

[0038] 本发明的方法适用性广,不需引入额外设备或改造设备,煅烧工艺参数可调范围宽,能达到对锂离子电池正极材料的结构和颗粒尺寸的有效控制和调节。特别当合成  $\text{LiFePO}_4$  材料作为锂离子电池正极材料,能获得优异的高倍率和超高倍率充放电性能,

[0039] 实施例

[0040] 以下实施例可以更好地理解本发明,但本发明不局限于以下实施例。

[0041] 实施例 1

[0042] 以摩尔比为 1 : 1 : 1 的草酸亚铁、磷酸二氢铵、氢氧化锂为原材料,采用与金属阳离子摩尔比为 1 : 1 的乙二醇为碳源,将上述初始材料在乙醇介质中在球磨机上进行机械球磨,球磨时间为 4 小时。将球磨产物在 80℃ 下搅拌去溶剂并进一步在干燥箱中烘干,再将烘干后粉体材料进行球磨粉碎,然后在含少量氢气的氩氢混合气氛中,在 600℃ 下煅烧 20 小时,然后在 700℃ 下再煅烧 4 小时,得到含少量  $\text{Fe}_2\text{P}$  的碳包覆  $\text{LiFePO}_4$  材料。电化学测试表明,所得材料在 5C、10C 和 20C 放电倍率下的容量达到分别达到 120、110 和 100mAh/g。

[0043] 对实施例 1 所得到的  $\text{LiFePO}_4$  材料用扫描电镜进行扫描,得到的照片示于图 1 中。图中显示出合成的  $\text{LiFePO}_4$  具有较细小的分布均匀的颗粒尺寸。一次颗粒尺寸基本在 500nm 以下,且分散性良好。细小分散的颗粒尺寸有利于  $\text{LiFePO}_4$  材料获得良好的倍率性能。

[0044] 根据实施例 1 所得到的  $\text{LiFePO}_4$  材料的 X-射线衍射图谱示于图 2 中。图中显示出合成的  $\text{LiFePO}_4$  结晶性好,并含有微量的  $\text{Fe}_2\text{P}$ 。 $\text{LiFePO}_4$  优良的结晶性和微量高电导率相  $\text{Fe}_2\text{P}$  的存在,有利于提高  $\text{LiFePO}_4$  材料的高倍率性能。

[0045] 实施例 2

[0046] 以摩尔比为 1 : 1 : 1 草酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锂为初始原材料,将上述原材料在丙酮介质中进行机械球磨,球磨时间为 3 小时。将球磨产物在干燥箱中在 100℃ 下烘干,再将烘干后产物在氮气气氛中在 350℃ 条件下预烧结 2 小时。对预烧结产物球磨粉碎,然后在含少量氢气的氩氢混合气氛中,在 600℃ 下煅烧 15 小时,然后在 700℃ 下再煅烧 5 小时,得到基本不含碳的但含少量  $\text{Fe}_2\text{P}$  及  $\text{FeP}$  的  $\text{LiFePO}_4$  材料。该材料用作锂离子电池正极材料具有优良的高倍率及超高倍率充放电特性。

[0047] 实施例 3

[0048] 以摩尔比为 1 : 1 : 1 草酸亚铁、磷酸二氢铵、硝酸锂为原材料,采用与金属阳离子摩尔比为 1 : 2 的柠檬酸为碳源为碳源,将上述初始原材料溶于蒸馏水中,在 80℃ 下采用搅拌器搅拌直到形成凝胶,对该凝胶在干燥箱中在 120℃ 下烘干。将干凝胶与适量导电剂球

磨混合,再将该球磨产物在含少量氢气的氩氢混合气氛中,在 600℃下煅烧 16 小时,然后再在 750℃下煅烧 2 小时,合成  $\text{LiFePO}_4$  材料。所得材料作为锂离子电池电极材料具有优良的高倍率及超高倍率充放电特性。

#### [0049] 实施例 4

[0050] 以摩尔比为 1 : 1 : 1 草酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锂为原材料,采用与金属阳离子摩尔比为 2 : 1 的乙二醇为碳源,将上述原材料在乙醇介质中进行机械球磨,球磨时间为 3 小时。然后对球磨产物在干燥箱中在经 100℃烘干。再将该球磨产物在 550℃下煅烧 20 小时,然后再在含少量氢气的氩氢混合气氛中经 750℃煅烧 2 小时,合成  $\text{LiFePO}_4$  材料。所得  $\text{LiFePO}_4$  材料含少量的包覆碳和  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,该材料作为锂离子电池电极材料具有优良的高倍率及超高倍率充放电特性。

#### [0051] 实施例 5

[0052] 以摩尔比为 1 : 1 : 1 草酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锂为原材料,采用与金属阳离子摩尔比为 2 : 1 的乙二醇为碳源,将上述原材料在乙醇介质中进行机械球磨,球磨时间为 4 小时。然后对球磨产物在干燥箱中在经 100℃烘干。再将该烘干后球磨产物在氮气气氛中经 300℃预烧结 5 小时,然后在含少量氢气的氩氢混合气氛中经 750℃煅烧 2 小时,再在 600℃下煅烧 12 小时,合成  $\text{LiFePO}_4$  材料。所得  $\text{LiFePO}_4$  材料含少量的包覆碳和  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,该材料作为锂离子电池电极材料具有优良的高倍率及超高倍率充放电特性。

#### [0053] 实施例 6

[0054] 测量实施例 1 的  $\text{LiFePO}_4$  材料在不同倍率下的放电容量

[0055] 该测试采用 2025 型模拟电池,以锂为对电极,以电解液为 1mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯 EC/ 碳酸二甲酯 DMC (EC 和 DMC 采用等体积比) 的混合溶液,隔膜采用 Celgard2300 聚丙烯多孔膜。正极材料中  $\text{LiFePO}_4$  : 石墨和乙炔黑导电剂 : PVDF 粘结剂的比例为 75 : 15 : 10。充放电电压范围 2.2-4.2V,不同放电倍率下的充电电流均为 0.1C (其中 1C = 170mA/g)。

[0056]  $\text{LiFePO}_4$  材料在 0.1C 下经初试几个循环的活化,容量达到 165mAh/g,接近其理论容量。其在 1C、5C、10C 和 20C 放电倍率下的容量达到分别达到 140、120、110 和 100mAh/g。显示出材料具有良好的倍率性能。该性能得益于  $\text{LiFePO}_4$  材料细小、均匀及分散良好的颗粒分布、良好的结晶性和含有微量高电导率的  $\text{Fe}_2\text{P}$  及  $\text{FeP}$  相。

#### [0057] 对比比例

[0058] 前驱体材料的获得与实施例 1 相同,在相同的气氛下,分别经 (a) 600℃煅烧 20 小时, (b) 700℃煅烧 4 小时, (c) 700℃煅烧 10 小时和 (d) 800℃煅烧 2 小时制备获得  $\text{LiFePO}_4$  材料。

[0059] 对上述材料用扫描电镜分别进行扫描,SEM 形貌分别示于图 4 的 (a)、(b)、(c) 和 (d) 中。分析 SEM 形貌可以看出,经 600℃煅烧 20 小时和 700℃煅烧 4 小时获得的  $\text{LiFePO}_4$  材料 ((a) 和 (b)) 的团聚程度很大,经 800℃煅烧 2 小时获得的  $\text{LiFePO}_4$  材料 (d) 的颗粒尺寸分布很不均匀,且一次颗粒尺寸已经很大,部分颗粒甚至大大超过 2  $\mu\text{m}$ ,部分颗粒团聚后更大,这均不利于材料获得良好的高倍率性能。经 700℃煅烧 10 小时 (c) 和先经 600℃煅烧 20 小时再经 700℃煅烧 4 小时 (实施例 1) 的材料在 SEM 形貌上未能有肉眼可见的明显区别,但根据 X 衍射 Rietveld 精修结果得知,前者的  $\text{Fe}_2\text{P}$  含量为 2.5 重量%,后者的  $\text{Fe}_2\text{P}$



含量为 4.3 重量%。在颗粒尺寸及其分布没有明显区别的条件下,提高  $\text{Fe}_2\text{P}$  含量从 2.5 重量%到 4.3 重量%有利于  $\text{LiFePO}_4$  材料获得更好的高倍率和超高倍率充放电性能。

[0060] 图 5 示出了上述  $\text{LiFePO}_4$  材料 (a)、(b)、(c) 和 (d) 在不同放电倍率下的放电容量。电化学测试方法如实施例 6 中所述。对比图 3 和图 5,说明了采用本发明中记载的联合变温煅烧合成的  $\text{LiFePO}_4$  材料的电化学性能在各不同的放电倍率下均比采用一步煅烧合成的容量要高得多。

[0061] 下表总结了实施例 1 和对比例 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的材料性能参数

[0062]

材料	一次颗粒尺寸 (均值)	颗粒分布	团聚程度	结晶性	$\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$ 含量 (重量%)	20C 倍率下的放电比容量(mAh/g)
实施例 1	<500 nm	非常均匀	轻	好	4.3	约 100
对比例(a)	不明显	不均匀	很严重	欠良好	2.6	约 75
对比例(b)	不明显	不均匀	很严重	欠良好	1.9	约 20
对比例(c)	<500 nm	较均匀	轻	良好	2.5	约 65
对比例(d)	大部分在 1~ 2 $\mu\text{m}$	很不均匀	严重	良好	4.7	约 40

[0063] 从以上实施例以及上表可以清楚地看出,通过本发明方法获得的  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料通过采用在相对较低的温度下较长时间的煅烧有效保证了  $\text{LiFePO}_4$  的结晶性,并控制其颗粒具有较小的尺寸和良好的分散性,联合在相对较高温下较短时间的煅烧,达到原位引入适量的高电导率  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$  相,且又控制颗粒尺寸不明显长大,因而同时实现了良好的结晶性、合适的颗粒尺寸和良好的分散性以及适当的  $\text{Fe}_2\text{P}/\text{FeP}$  含量的结构组合。因此,本发明方法获得的  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料实现了更好的充放电动力学性能、高倍率和超高倍率性能,如图 5 所显示的那样。

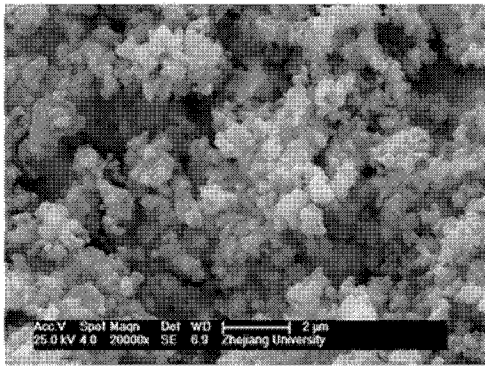


图 1

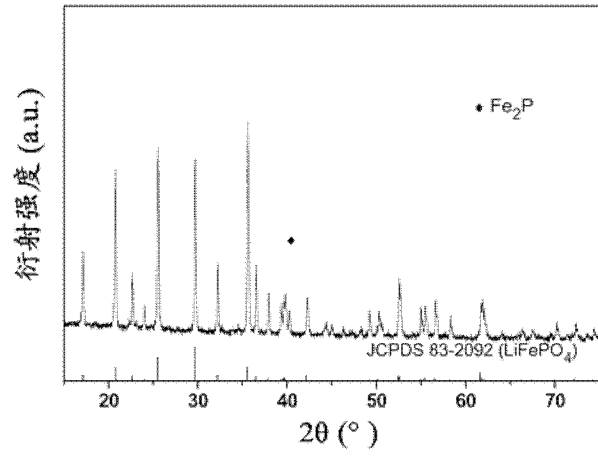


图 2

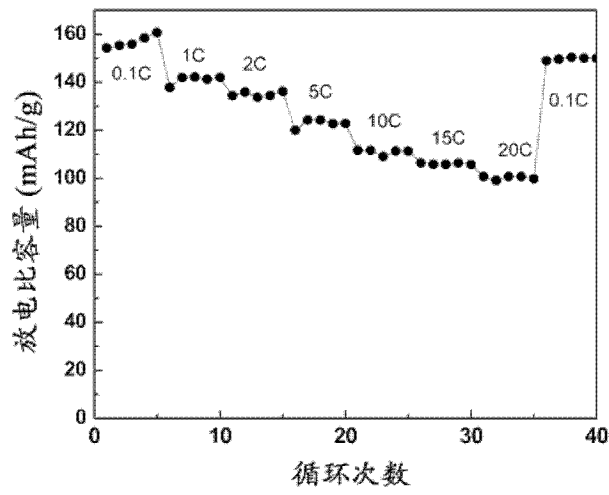


图 3

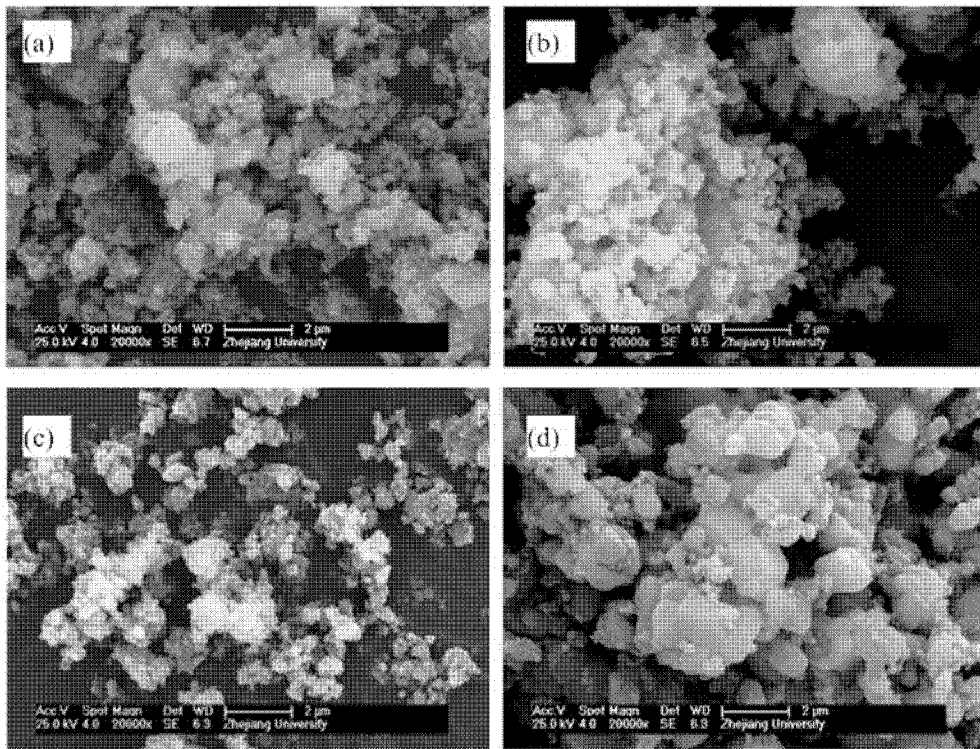


图 4

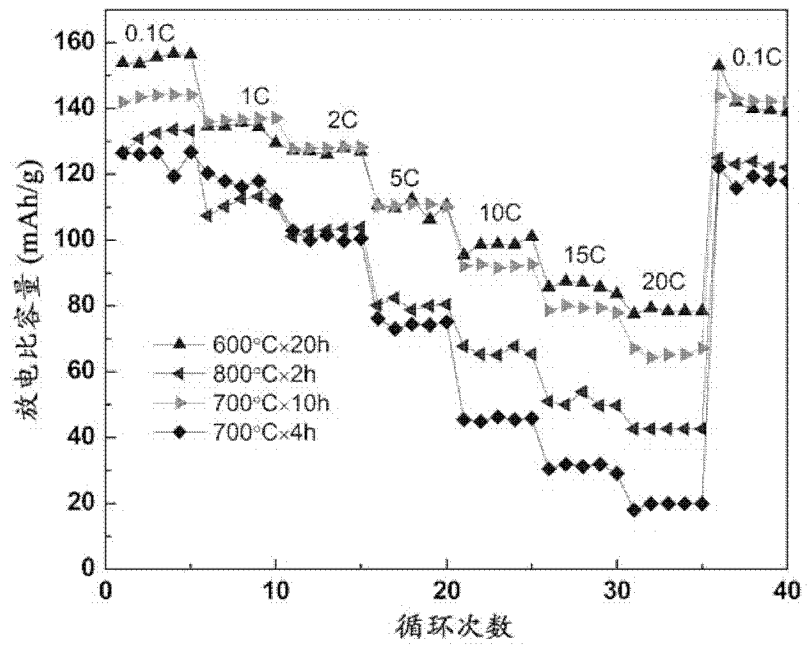


图 5