



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104795563 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201410021942. 8

(22) 申请日 2014. 01. 18

(71) 申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫 200 号

申请人 南京联微纳能源科技有限公司

(72) 发明人 吴状春 周森森 吴旭敏 李洪阳

陈婷婷 金艳

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 朱显国

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010. 01)

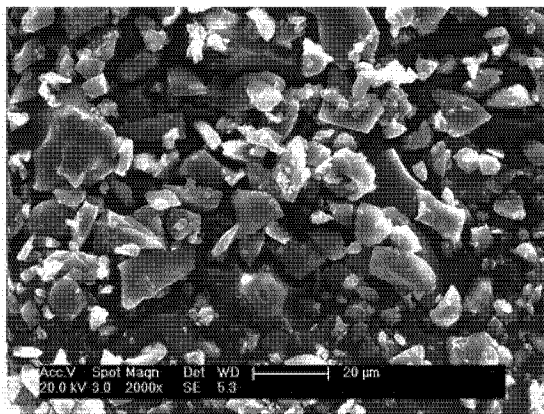
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种柠檬酸法制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种柠檬酸法制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法。其具体步骤为:(1)将一定化学计量比的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸溶于水中,在室温下搅拌 10 分钟得到水溶液;(2)将此溶液于 85°C 水浴搅拌 4h,使之形成凝胶;(3)将此凝胶在 140°C 下烘干,形成疏松多孔固体,取出研磨成粉末;(4)将粉末在 Ar 气保护下于 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 预烧 2h,于 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 烧结 10h,自然冷却到室温,即得 LiFeBO_3/C 。本方法原材料来源广泛,操作工艺简单、生产周期短,所需设备成本低,煅烧温度低,节约了生产成本。用本方法合成的硼酸铁锂的粒径细小,均匀,结晶度高,并且柠檬酸分解实现了原位碳包覆,使其具有较好的可逆容量和良好的循环寿命,能满足锂离子电池实际生产应用的需要。



1. 一种柠檬酸法制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法,其特征就在于具体实施步骤为:

(1) 将一定化学计量比的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸溶于水中,在室温下搅拌得到水溶液,然后将此水溶液于 $75^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 温度下搅拌,使之形成凝胶;

(2) 将此凝胶在 $110^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下烘干,形成疏松多孔固体,取出研磨成粉末,即硼酸铁锂前驱体;

(3) 将粉末在惰性气体保护下真空管式炉中于 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 预烧,于 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 烧结,自然冷却到室温,即得 LiFeBO_3/C 。

2. 根据权利要求 1 所述的制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法,其特征就在于:步骤(1)中所述的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸的摩尔比为 $1:1:1:1 \sim 3$;所述锂源为氢氧化锂、硝酸锂中的一种或两种;铁源为硝酸铁;硼酸根源为硼酸。

3. 根据权利要求 1 所述的制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法,其特征就在于:步骤(1)中室温下搅拌 10min, $75^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 温度下搅拌 4h。

4. 根据权利要求 3 所述的制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法,其特征就在于:步骤(1)中此水溶液于 85°C 温度下搅拌。

5. 根据权利要求 1 所述的制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法,其特征就在于:步骤(2)中所述的烘干温度参数为 140°C 。

6. 根据权利要求 1 所述的制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法,其特征就在于:步骤(3)中所述的惰性气体为高纯氩气、高纯氮气、高纯氦气、高纯氟气中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1 所述的制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法,其特征就在于:步骤(3)中烧结工艺参数为升温速率为 $5 \sim 10^\circ\text{C} / \text{min}$,保温温度为 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 保温 $2 \sim 4\text{h}$,焙烧时,升温速率为 $5 \sim 10^\circ\text{C} / \text{min}$,保温温度为 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 保温 $6 \sim 15\text{h}$,然后自然冷却至 50°C 以下取出研磨后移至手套箱。

一种柠檬酸法制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备锂离子电池正极材料的方法,其具体涉及一种柠檬酸法技术制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其能量密度高,开路电压高,可以高倍率充放电,自放电小,环境友好,无记忆效应,循环寿命好等优点被广泛应用在便携式电子设备、电动工具、储能装置、电动车及混合动力车上。目前广泛使用的钴酸锂等材料由于钴资源稀缺价格昂贵,使得目前锂电池成本较高。新型铁系聚阴离子锂离子正极材料硼酸铁锂由于其理论容量高(220mAh/g),体积膨胀率小,相对其同类的磷酸铁锂质量轻(硼酸根比磷酸根轻),电子电导和离子电导率高,并且我国硼资源和铁资源储量丰富,所以开发硼酸盐类锂离子正极材料具有极大的经济利益和社会效益。

[0003] 传统的合成硼酸铁锂的方法主要是高温惰性气体保护下的固相反应法,此方法工艺复杂,能耗较高,通过物料在有机相条件下长时间研磨来实现物料的均匀混合,研磨后需要真空干燥,物料质量的不同往往会导致混料不均,导致颗粒度不均匀,纯度不高,电化学性能差。Legagneur 小组(Legagneur V, An Y, Moshah A, et al. LiMBO_3 (M= Mn, Fe, Co): synthesis, crystal structure and lithium deinsertion/insertion properties[J]. Solid State Ionics, 2001, 139(1): 37-46.)首次报道了硼酸铁锂正极材料的制备与电化学性能的研究,电化学性能测试显示所制备的材料电化学性能较差,2008年 Y. Z. Dong (Dong Y Z, Zhao Y M, Fu P, et al. Phase relations of $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ternary system and electrochemical properties of LiFeBO_3 compound[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461(1): 585-590.)等人对三组分 $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系进行了研究,成功制备硼酸铁锂,但电化学性能有待提高。2010年 Yamada 等人(Yamada A, Iwane N, Harada Y, et al. Lithium Iron Borates as High-Capacity Battery Electrodes[J]. Advanced Materials, 2010, 22(32): 3583-3587.)成功制备了性能较好的硼酸铁锂,但需要严格不和空气接触,保存条件较高。这些人报道的合成技术不利于工业化生产。

[0004] 目前国内有关合成硼酸铁锂的专利有两个。其中一个(申请号:201010287627.1)采用传统的固相反应法,工艺复杂,能耗高,颗粒粒度大。另一个采用溶胶凝胶法(申请号:200910252885.3)此方法与柠檬酸法类似,但其反应过程中需要球磨,并且烧结温度高,能耗大。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种柠檬酸法制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法。此方法用料来源广泛,成本低,易于控制,在烧结过程中实现了原位碳包覆,并且根据不同的柠檬酸添加量改变碳包覆的量,得到的材料颗粒度可控,碳包覆量可控,电化学性能优良。本方法可适用于工业化大规模生产。

[0006] 实现本发明的技术方案为：

本发明一种柠檬酸法技术制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法，包括以下实施步骤：

(1) 将一定化学计量比的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸溶于水中，在室温下搅拌得到水溶液，然后将此水溶液于 $75^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 温度下搅拌，使之形成凝胶；

(2) 将此凝胶在 $110^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下烘干，形成疏松多孔固体，取出研磨成粉末，即硼酸铁锂前驱体；

(3) 将粉末在惰性气体保护下真空管式炉中于 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 预烧，于 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 烧结，自然冷却到室温，即得 LiFeBO_3/C 。

[0007] 其中，步骤(1)中所述的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸的摩尔比为 $1:1:1:1 \sim 3$ ；所述锂源为氢氧化锂、硝酸锂中的一种或两种；铁源为硝酸铁；硼酸根源为硼酸。

[0008] 步骤(1)中室温下搅拌 10min， $75^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 温度下搅拌 4h。

[0009] 步骤(1)中此水溶液优选于 85°C 温度下搅拌。

[0010] 步骤(2)中所述的烘干温度优选参数为 140°C 。

[0011] 步骤(3)中所述的惰性气体为高纯氩气、高纯氮气、高纯氦气、高纯氟气中的一种或几种。

[0012] 步骤(3)中烧结工艺参数为升温速率为 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，保温温度为 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 保温 $2 \sim 4\text{h}$ ，焙烧时，升温速率为 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，保温温度为 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 保温 $6 \sim 15\text{h}$ ，然后自然冷却至 50°C 以下取出研磨后移至手套箱。

[0013] 本发明与其现有技术相比，具有以下几个显著优点特点：(1) 采用柠檬酸法，降低了烧结温度，节约了在生产过程中的能耗，从而大幅度降低了生产成本；(2) 采用柠檬酸法可以使硼酸铁锂前驱体分散更为均匀，比高温固相反应的球磨分散更为好，达到分子级，所得到的材料颗粒粒径可控，结晶度好，一致性高；(3) 柠檬酸法可以实现在合成过程中原位碳包覆，增加了硼酸铁锂的导电性，提高了其电化学性能，使得材料具有比较高的实用价值；(4) 本方法简单易行，制备工艺、所需设备较为简单，合成所需的时间短，制备周期短，成本低，有利于大规模工业化生产。

[0014]

附图说明

[0015] 图 1 为本发明实施例 1 中所得的 LiFeBO_3/C 的 XRD 图。

[0016] 图 2 为本发明实施例 1 中所得的 LiFeBO_3/C 的第二次充放电图。

[0017] 图 3 为本发明实施例 1 中所得的 LiFeBO_3/C 的循环性能图。

[0018] 图 4 为本发明实施例 1 中所得的 LiFeBO_3/C 的 SEM 图。

具体实施方式

[0019] 本发明一种柠檬酸法技术制备锂离子电池正极材料 LiFeBO_3/C 的方法，具体包括以下几个实施步骤：

下面结合具体实施例子对本发明作进一步介绍

实例 1

(1)混合:按化学计量比 1:1:1:1.5 的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸,分别称取氢氧化锂 2.098g,硝酸铁 20.200g,硼酸 3.019g,柠檬酸 15.761g 溶于 50ml 水中,在室温下搅拌 10 分钟,使其充分混合均匀,得到橘红色澄清水溶液;

(2)螯合反应:将此溶液于 75℃的水浴中搅拌器中搅拌 4h,使水分蒸干,形成凝胶;

(3)干燥:将此凝胶在真空干燥箱中 140℃下烘干,形成疏松多孔固体,取出研磨成粉末,即硼酸铁锂前驱体;

(4)焙烧:将粉末在 Ar 气保护下真空管式炉中于 200℃预烧 2h,于 500℃烧结 10h,自然冷却到室温,即得 LiFeBO_3/C 。

[0020] 图 1 是 LiFeBO_3/C 的 XRD 图,从图中对比 PDF 卡片可知,和 LiFeBO_3 峰位吻合,是 LiFeBO_3 相。

[0021] 图 2 是 LiFeBO_3/C 的第二次充放电图,从图中可知第二次循环比容量可以达到 126mAh/g,电化学性能良好。

[0022] 图 3 是 LiFeBO_3/C 的循环性能图,其放电比容量均在 105 mAh/g 上下,性能比较稳定。

[0023] 图 4 是 LiFeBO_3/C 的 SEM 图,从图中可以看出颗粒大小达到微米量级,颗粒细小,分布均匀。

[0024] 实例 2

(1)混合:按化学计量比 1:1:1:3 的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸,分别称取硝酸锂 3.448g,硝酸铁 20.200g,硼酸 3.019g,柠檬酸 31.521g 溶于 50ml 水中,在室温下搅拌 10 分钟,使其充分混合均匀,得到橘红色澄清水溶液;

(2)螯合反应:将此溶液于 85℃的水浴中搅拌器中搅拌 4h,使水分蒸干,形成凝胶;

(3)干燥:将此凝胶在真空干燥箱中 140℃下烘干,形成疏松多孔固体,取出研磨成粉末,即硼酸铁锂前驱体;

(4)焙烧:将粉末在 Ar 气保护下真空管式炉中于 250℃预烧 2h,于 600℃烧结 10h,自然冷却到室温,即得 LiFeBO_3/C 。

[0025] 实例 3

(1)混合:按化学计量比 1:1:1:1 的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸,分别称取氢氧化锂 2.098g,硝酸铁 20.200g,硼酸 3.019g,柠檬酸 10.507g 溶于 50ml 水中,在室温下搅拌 10 分钟,使其充分混合均匀,得到橘红色澄清水溶液;

(2)螯合反应:将此溶液于 95℃的水浴中搅拌器中搅拌 4h,使水分蒸干,形成凝胶;

(3)干燥:将此凝胶在真空干燥箱中 140℃下烘干,形成疏松多孔固体,取出研磨成粉末,即硼酸铁锂前驱体;

(4)焙烧:将粉末在 Ar 气保护下真空管式炉中于 250℃预烧 2h,于 600℃烧结 10h,自然冷却到室温,即得 LiFeBO_3/C 。

[0026] 实例 4

(1)混合:按化学计量比 1:1:1:2.5 的锂源、铁源、硼酸根源和柠檬酸,分别称取氢氧化锂 2.098g,硝酸铁 20.200g,硼酸 3.019g,柠檬酸 26.268g 溶于 50ml 水中,在室温下搅拌 10 分钟,使其充分混合均匀,得到橘红色澄清水溶液;

(2)螯合反应:将此溶液于 85℃的水浴中搅拌器中搅拌 4h,使水分蒸干,形成凝胶;

(3) 干燥：将此凝胶在真空干燥箱中 140℃ 下烘干，形成疏松多孔固体，取出研磨成粉末，即硼酸铁锂先驱体；

(4) 焙烧：将粉末在 Ar 气保护下真空管式炉中于 250℃ 预烧 2h，于 600℃ 烧结 10h，自然冷却到室温，即得 LiFeBO_3/C 。

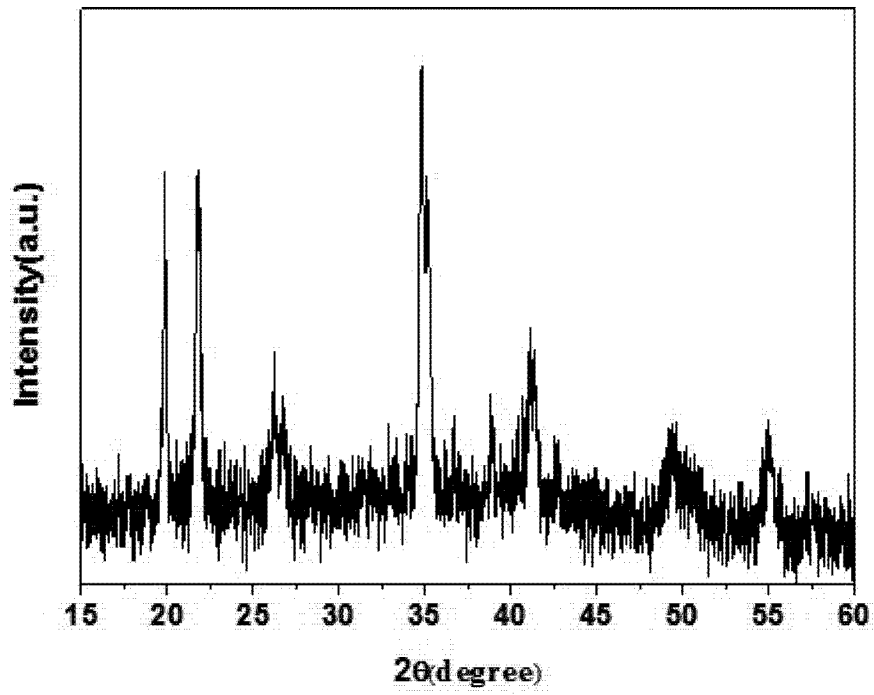


图 1

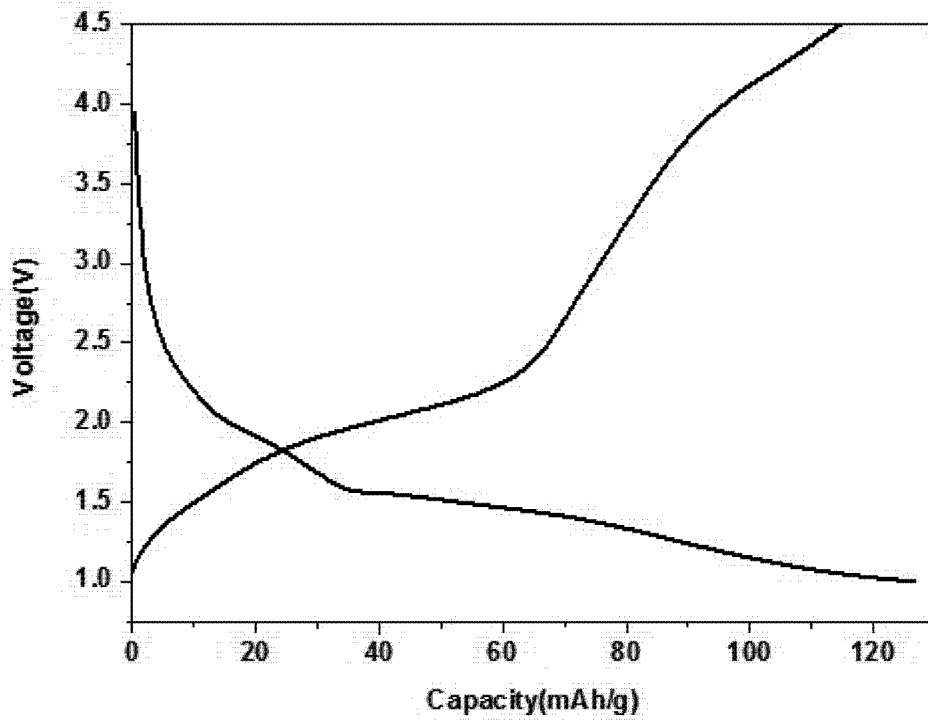


图 2

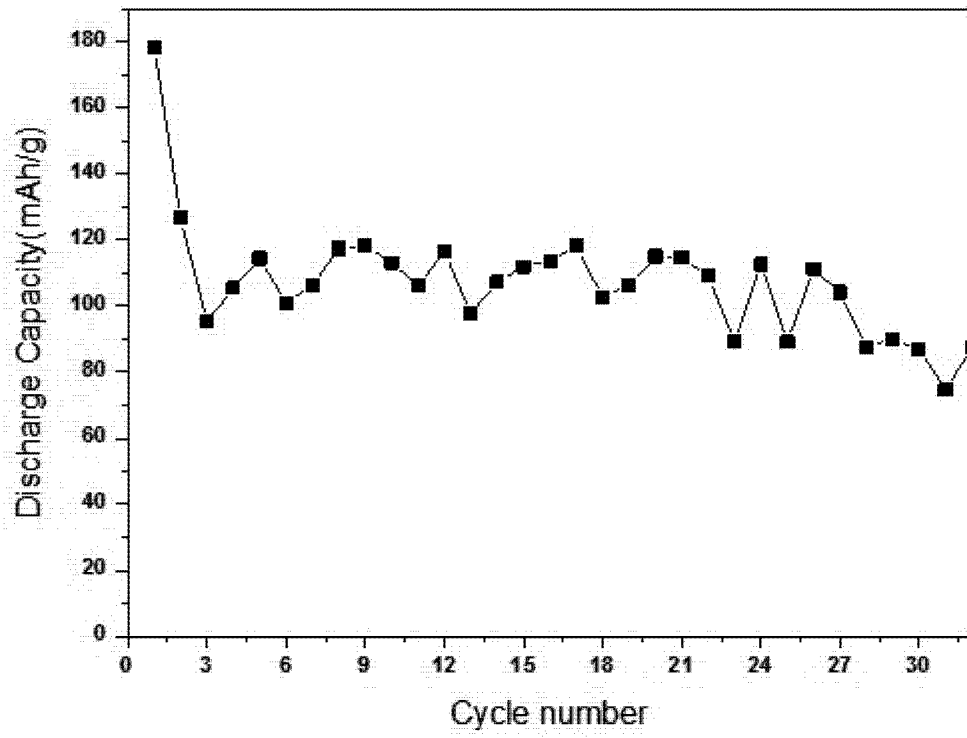


图 3

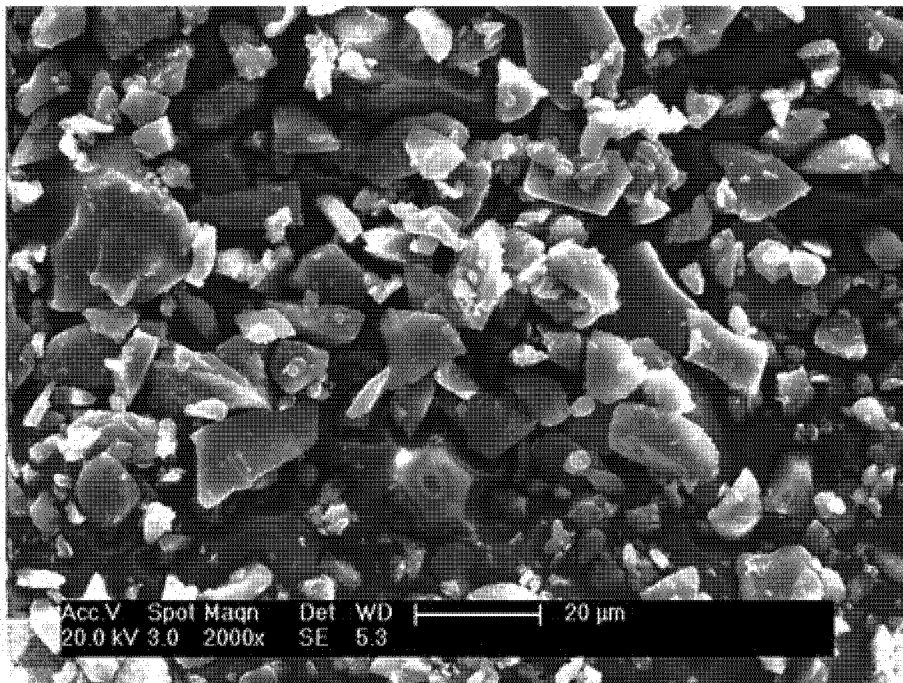


图 4