



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103996823 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410192405.X

(22)申请日 2014.05.08

(73)专利权人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301号

(72)发明人 栗欢欢 王亚平 陈龙 江浩斌  
李云星 陈依

(51) Int. Cl.

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/1397(2010.01)

审查员 李杰

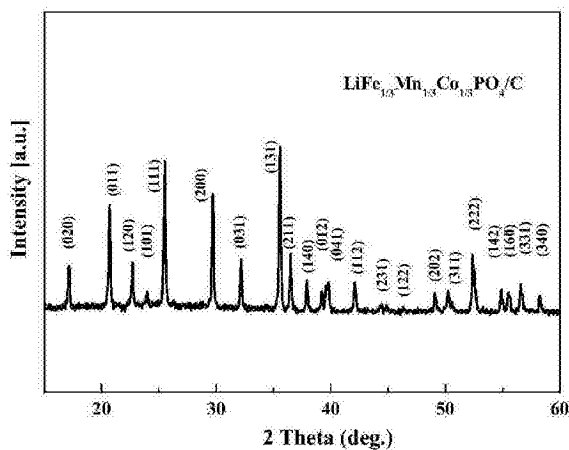
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54)发明名称

一种动力锂离子电池用三元聚阴离子磷酸盐/碳正极材料的快速微波反应制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种动力锂离子电池用三元聚阴离子磷酸盐/碳正极材料的快速微波反应制备方法,按摩尔比1~1.1:1/3:1/3:1/3:1称取锂盐、铁盐、锰盐、钴盐、磷酸盐放入球磨罐、并加入7~10wt%碳源,球磨5~10h,烘干、压片后,在惰性气氛炉中于350℃下分解1~5h;再研磨、压片,在微波反应器中微波7~15min,即得LiCo<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>PO<sub>4</sub>/C。本发明方法简单、易于控制、反应时间短、成本低。制备的LiCo<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>PO<sub>4</sub>粒径小、分布均匀,电导率高,具有高的比容量、循环稳定性好、大倍率放电性能优异、能量密度高。



1. 一种动力锂离子电池用三元聚阴离子磷酸盐/碳正极材料的快速微波反应制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)按摩尔比为1~1.1:1/3:1/3:1/3:1称取锂盐、铁盐、锰盐、钴盐、磷酸盐放入球磨罐;所述铁盐为碳酸铁、草酸铁、硝酸铁中的一种;

(2)在球磨罐里加入7~10wt%的碳源,并放入一定量的乙醇,以能将原料浸入为准;所述碳源为乙炔黑、导电炭黑super P、多孔导电碳黑Ketjenblack EC600JD、微孔超导碳黑BP2000、碳纳米纤维(简称CNFs)、有序介孔碳(简称OMC)、多孔碳CMK-3、氧化石墨烯(简称GO)、石墨烯中的一种;

(3)将球磨罐置于行星球磨机上,以3600转/分钟的转速球磨5~10小时,取出磨碎后的原料、烘干、压片,然后放入通有惰性气体的气氛炉中,以5℃/分钟的升温速率升温到350℃,在350℃下分解1~5个小时;所述的惰性气体为氮气或氩气;压片的压力为10~15兆帕;

(4)再次研磨、压片,在微波反应器中在700W的功率下微波7~15分钟,冷却后即为 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锂盐为乙酸锂、硝酸锂、碳酸锂、氟化锂中的一种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锰盐为碳酸锰、乙酸锰、硝酸锰中的一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钴盐为碳酸钴、乙酸钴、硝酸钴中的一种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述磷酸盐为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵中的一种。

## 一种动力锂离子电池用三元聚阴离子磷酸盐/碳正极材料的快速微波反应制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及动力锂离子电池正极材料的制备,具体涉及一种动力锂离子电池用三元聚阴离子磷酸盐/碳正极材料的快速微波反应制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着电动汽车、混合动力汽车、新一代电动自行车等的商品化开发,锂离子电池面临着越来越大的挑战。开发高比容量、高功率、长循环寿命和低成本锂离子电池成为其发展的主要方向。磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )正极材料具有理论容量高、成本低、安全性好、环境友好、和倍率特性好等特点,是锂离子动力电池的主要选择之一。但是,它在实际应用中遇到一些问题,如较低的平台电位(3.4V)和小的振实密度(由于包覆大量的碳),因此其比能量密度较低(约580Wh/kg)。磷酸锰锂( $\text{LiMnPO}_4$ )和磷酸钴锂( $\text{LiCoPO}_4$ )具有与 $\text{LiFePO}_4$ 相似的橄榄石型结构,但其具有更高的平台电位(分别为4.1V和4.8V),以及与 $\text{LiFePO}_4$ 基本相当的理论比容量(170mAh/g),因此它们比 $\text{LiFePO}_4$ 具有很高的比能量密度(分别为约684Wh/kg和800Wh/kg)。然而,由于 $\text{LiMnPO}_4$ 的电子电导率和离子电导率较低,因此其电化学活性较差。而 $\text{LiCoPO}_4$ 较高的平台电位,使得常规有机电解液分解,因此循环性能较差。

[0003] 三金属磷酸盐固溶体 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 具有三个充放电平台,分别为3.6V、4.1V、4.7V对应 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的电极电位,研究者发现,Fe的平台上升了0.2V左右,钴的平台下降了大约0.2V左右,而Mn的平台基本不变。 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 相对于 $\text{LiFePO}_4$ 提高了电压平台,增大了能量密度;相对于 $\text{LiMnPO}_4$ 提高了材料的电导率,增强了电化学活性相;相对于 $\text{LiCoPO}_4$ ,改善了其循环性能。因此, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 是一种具有良好前景的磷酸盐正极材料。传统的制备 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 方法主要有固相合成法、喷雾热解法、共沉淀法、溶胶凝胶法(*Electrochem. Commun.* 11(2009)1183; *Solid State Ionics* 178(2008)1676; *J. Power Sources* 242(2013)627; *Chem. Mater.* 22(2010)2573.)等。然而这些方法都存在一些固有的缺点,如:合成温度高、合成周期长、控制条件苛刻、成本高以及所得材料性能不佳等缺点,这些都限制着 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 的大规模产业化。另外,在磷酸正极材料的研究中,碳包覆被证明能有效提升这类材料的电化学表现。因此,提出一种制备具有优异电化学性能的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 正极材料的快速合成方法。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对上述动力锂离子电池聚阴离子磷酸盐类正极材料存在的一些问题,提供一种快速高效制备具有良好电化学性能三元聚阴离子磷酸盐固溶体 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料的方法。通过该方法制得的材料粒径分布均匀、粒径小、电导率高,且具有高的比容量、良好的循环稳定性、优异的大倍率放电性能及高的能量密度。且该方法过程简单、反应时间短,简化了合成工艺,降低了制备成本。

[0005] 本发明是通过以下技术手段实现上述技术目的的。

[0006] 一种动力锂离子电池用三元聚阴离子磷酸盐/碳正极材料的快速微波反应制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] (1)按摩尔比为1~1.1:1/3:1/3:1/3:1称取锂盐、铁盐、锰盐、钴盐、磷酸盐放入球磨罐;

[0008] (2)在球磨罐里加入7~10wt%的碳源,并放入一定量的乙醇,以能将原料浸入为准;

[0009] (3)将球磨罐置于行星球磨机,以3600转/分钟的转速球磨5~10小时,取出磨碎后的原料、烘干、压片,然后放入通有惰性气体的气氛炉中,以5℃/分钟的升温速率升温到350℃,在350℃下分解1~5个小时;

[0010] (4)再次研磨、压片,在微波反应器中在700W的功率下微波7~15分钟,冷却后即为 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

[0011] 优选地,所述锂盐为乙酸锂、硝酸锂、碳酸锂、氟化锂中的一种。

[0012] 优选地,所述铁盐为碳酸铁、草酸铁、硝酸铁中的一种。

[0013] 优选地,所述锰盐为碳酸锰、乙酸锰、硝酸锰中的一种。

[0014] 优选地,所述钴盐为碳酸钴、乙酸钴、硝酸钴中的一种。

[0015] 优选地,所述磷酸盐为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵中的一种。

[0016] 优选地,所述碳源为乙炔黑、导电炭黑super P、多孔导电碳黑Ketjenblack EC600JD、微孔超导碳黑BP2000、碳纳米纤维(简称CNFs)、有序介孔碳(简称OMC)、多孔碳CMK-3、氧化石墨烯(简称GO)、石墨烯中的一种。

[0017] 优选地,所述的惰性气体为氮气或氩气。

[0018] 优选地,所述步骤(3)中压片的压力为10~15兆帕。

[0019] 本发明的优点是:

[0020] (1)本发明简化了合成工艺,方法简单方便、易于控制、反应时间短,加热均匀,成本低。

[0021] (2)反应过程有效抑制 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ 晶粒的过分长大,粒径分布均匀、粒径小,所得的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料具有特殊的结构,即碳包覆在正极材料的表面,形成一种类核壳结构电极材料,同时颗粒之间还有碳网相连。电导率高,且具有高的比容量、良好的循环稳定性、优异的大倍率放电性能及高的能量密度。

[0022] (3)将所得 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料用于锂离子电池正极,具有优良的充放电性能、循环性能和倍率性能等。

## 附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1样品的X-射线衍射分析(XRD)图。

[0024] 图2为本发明实施例1样品的扫描电镜(SEM)图。

[0025] 图3为本发明实施例1样品的透射电镜(TEM)图。

[0026] 图4为本发明实施例1样品的高倍透射电镜(HRTEM)图。

[0027] 图5为本发明实施例1品的首次充放电曲线。

[0028] 图6为本发明实施例1样品的循环性能曲线。

[0029] 图7为本发明实施例2样品的在0.1C倍率下的首次充放电曲线。

- [0030] 图8为本发明实施例3样品的在0.1C倍率下的首次充放电曲线。  
[0031] 图9为本发明实施例4样品的在0.1C倍率下的首次充放电曲线。  
[0032] 图10为本发明实施例5样品的在0.1C倍率下的首次充放电曲线。  
[0033] 图11为本发明实施例6样品的在0.1C倍率下的首次充放电曲线。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合附图以及具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

#### [0035] 实施例1

[0036] 按摩尔比为1.05:1/3:1/3:1/3:1的比例称取乙酸锂、硝酸铁、乙酸钴、乙酸锰、磷酸氢二铵,放入玛瑙球磨罐或氧化锆球磨罐里,然后加入约7~10wt%的微孔超导碳黑BP2000,加入15~20mL乙醇,以能将原料浸入为准。然后,将球磨罐置于行星球磨机上球磨,时间为5~10小时,转速为3600转每分钟。球磨完毕后,烘干,10~15兆帕下压片,放入通有氩气的管式炉里,350℃热处理1~5小时。研磨,压片,放入微波反应器中,700W微波7~15分钟,即得到 $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料。

[0037] 图1为本实施例所制得的产物的X射线衍射分析图,表明产物为单一有序的 $\text{LiMPO}_4$ 橄榄石结构,属于正交晶系,空间群为Pmnb,没有任何杂相。根据图2所示的SEM图,可得到产物的粒径在250nm左右;图3所示的TEM图显示颗粒之间由碳网连接;图4所示的HRTEM图碳膜显示碳膜的厚度约5nm。

[0038] 将所得到的产物组装成实验扣式电池测其充放电比容量和循环性能,在0.1C的倍率下进行充放电,得到首次充放电曲线如图5所示,充放电曲线分别由三个平台组成,分别为3.62/3.37伏、4.27/3.99伏和4.77/4.58伏,对应着 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的电化学反应电位;首周放电容量为160毫安时/克。循环性能如图6所示,0.1倍率电流密度下循环至30周后容量仍能稳定在143毫安时/克左右。

#### [0039] 实施例2

[0040] 将实施例1中微孔超导碳黑BP2000替换为乙炔黑,其他与实施例1相同,在0.1倍率电流密度下,首周充放电容量测试结果如图7所示,首周充放电容量为211/137毫安时/克。

#### [0041] 实施例3

[0042] 将实施例1中微孔超导碳黑BP2000替换为导电炭黑super P,其他与实施例1相同,在0.1倍率电流密度下,首周充放电容量测试结果如图8所示,首周充放电容量为196/145毫安时/克。

#### [0043] 实施例4

[0044] 将实施例1中,微孔超导碳黑BP2000替换为多孔导电碳黑Ketjenblack EC600JD,其他同实施例1,在0.1倍率电流密度下,首周充放电容量测试结果如图9所示,首周充放电容量为225/147毫安时/克。

#### [0045] 实施例5

[0046] 将实施例1中乙酸锂、硝酸铁、乙酸钴、乙酸锰及磷酸氢二铵分别替换为碳酸锂、草酸亚铁、碳酸钴、碳酸锰及磷酸二氢铵,其他同实施例1,在0.1倍率电流密度下,首周充放电容量测试结果如图10所示,首周充放电容量为230/170毫安时/克。

[0047] 实施例6

[0048] 将实施例1中乙酸锂、硝酸铁、乙酸钴、乙酸锰及磷酸氢二铵分别替换为碳酸锂、草酸亚铁、碳酸钴、碳酸锰及磷酸二氢铵,微孔超导碳黑(BP2000)替换为多孔导电碳黑 Ketjenblack EC600JD,其他同实施例1,在0.1倍率电流密度下,首周充放电容量测试结果如图11所示,首周充放电容量为216/152毫安时/克。

[0049] 所述实施例为本发明的优选的实施方式,但本发明并不限于上述实施方式,在不背离本发明的实质内容的前提下,本领域技术人员能够做出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。

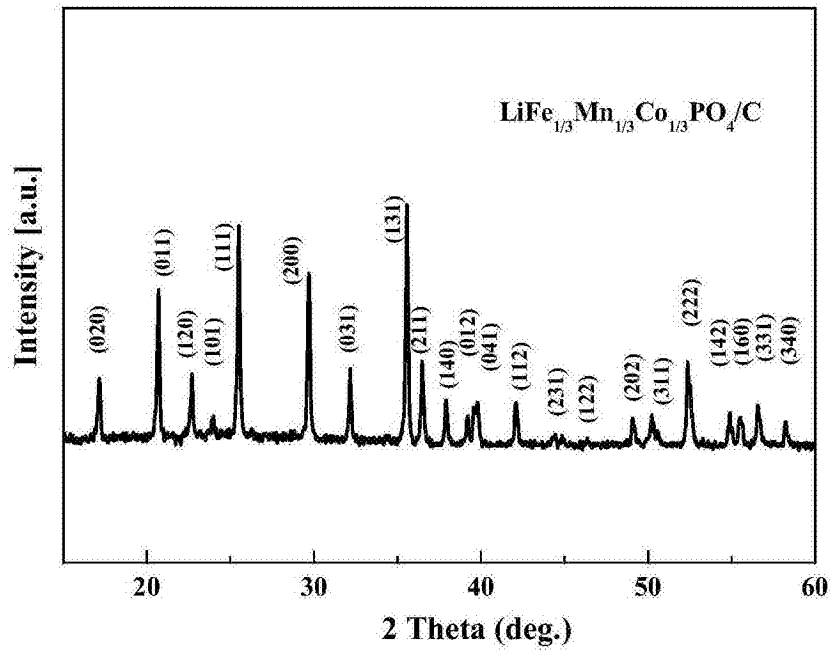


图1

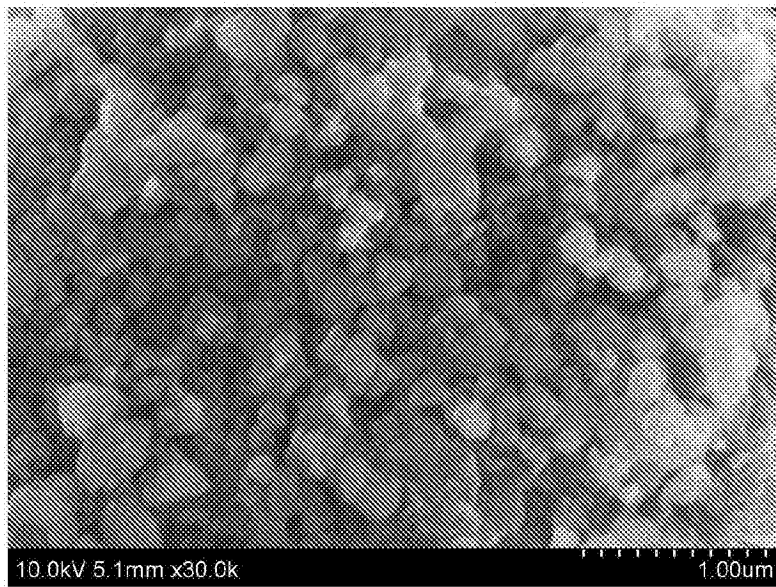


图2

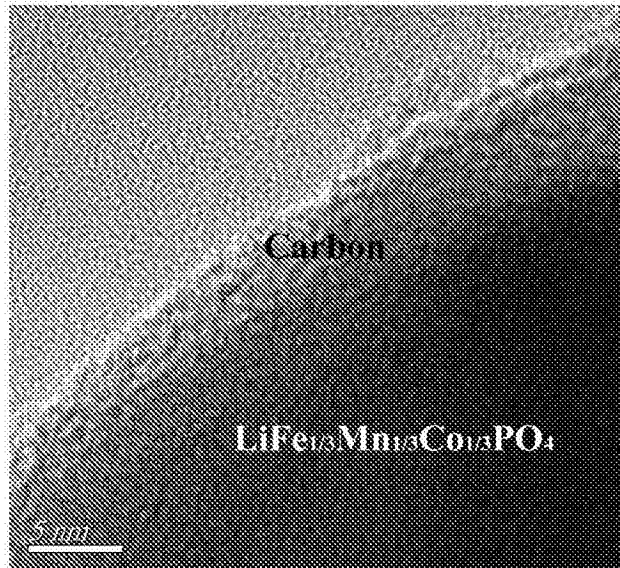


图3

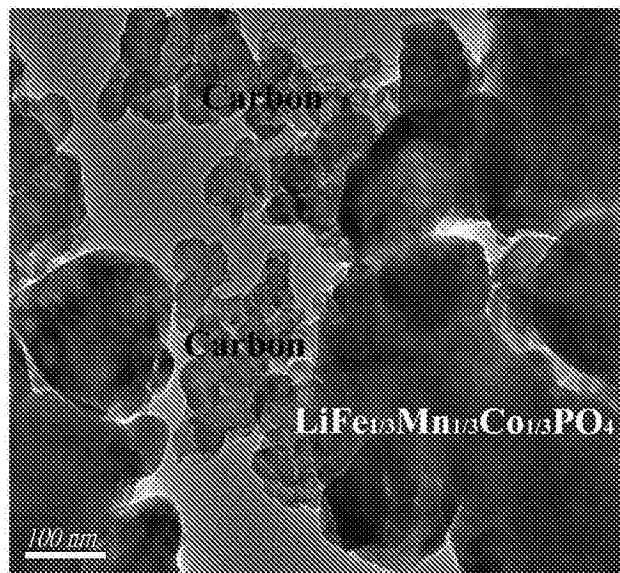


图4



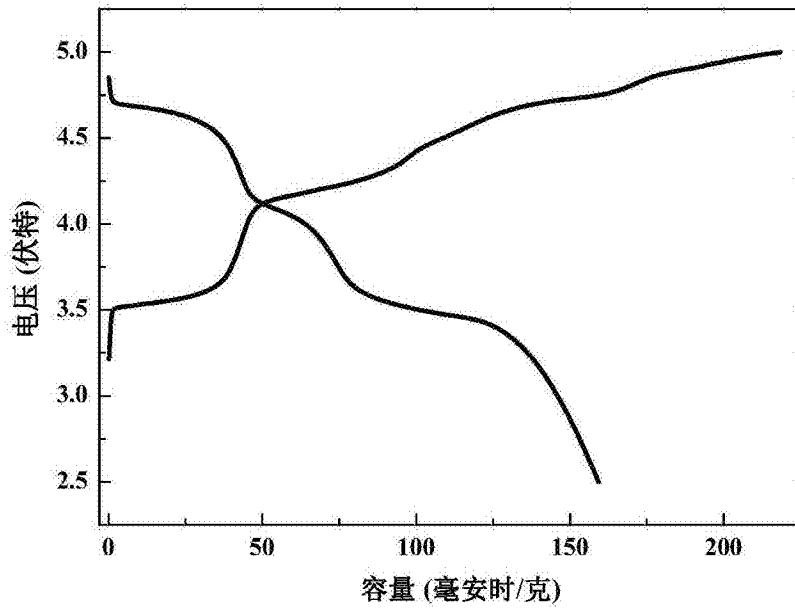


图5

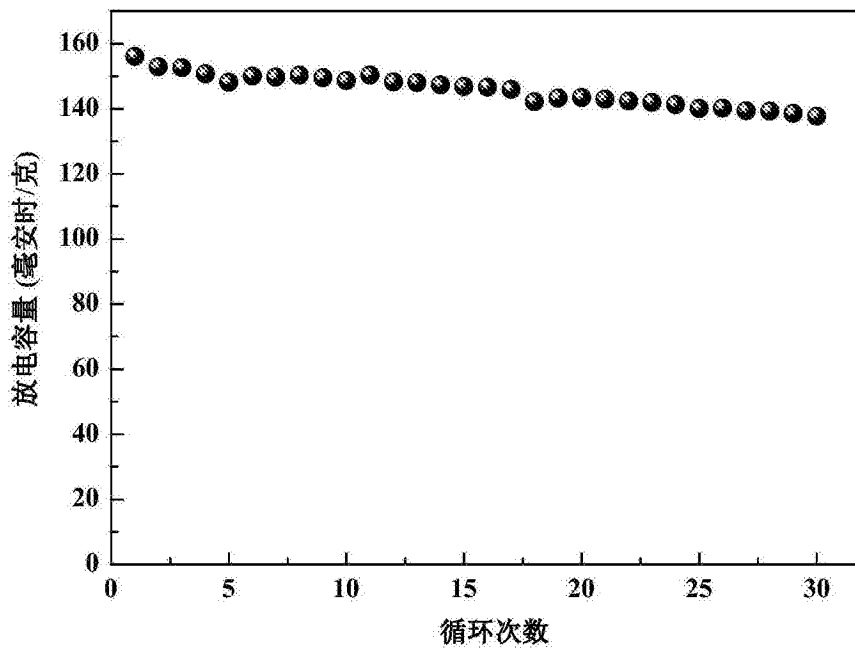


图6

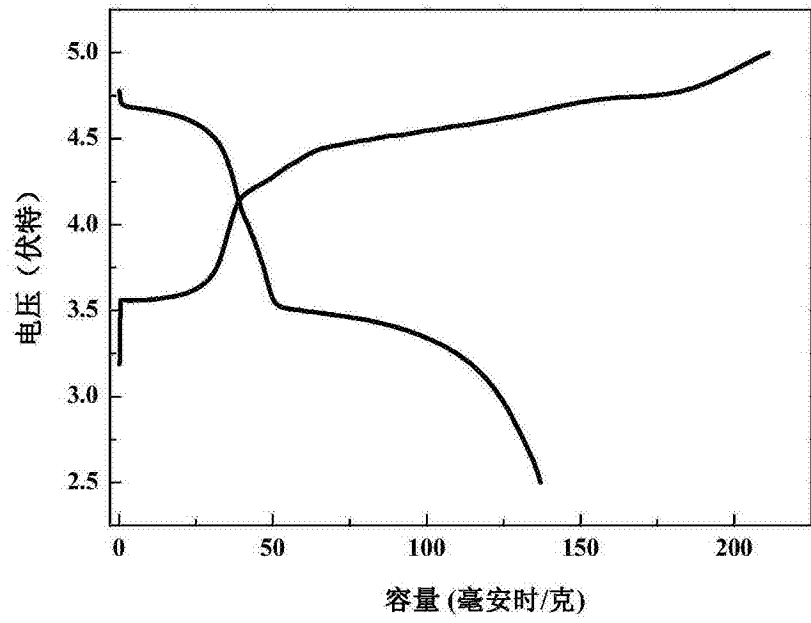


图7

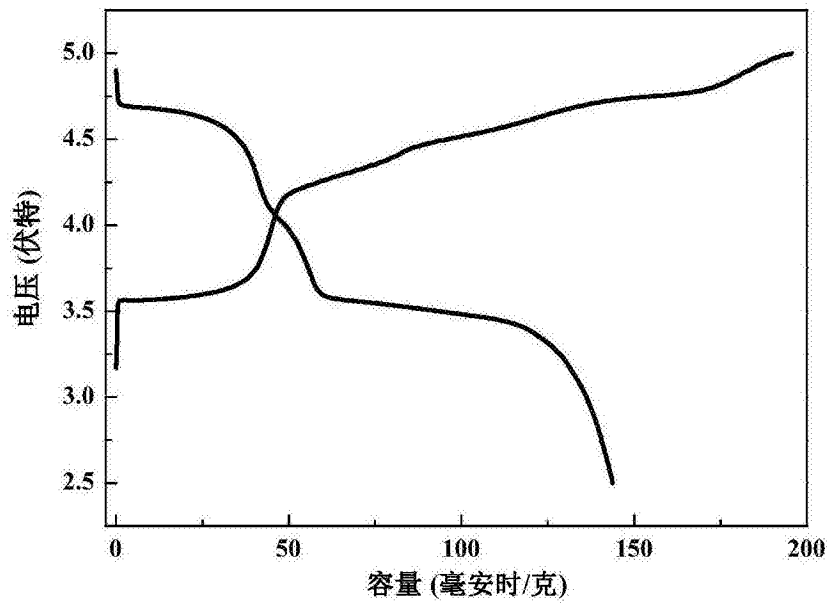


图8

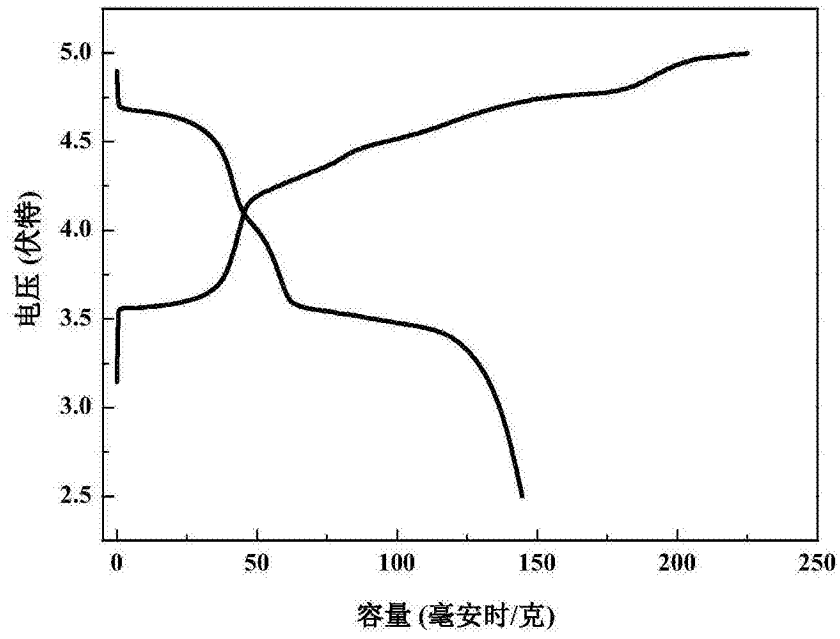


图9

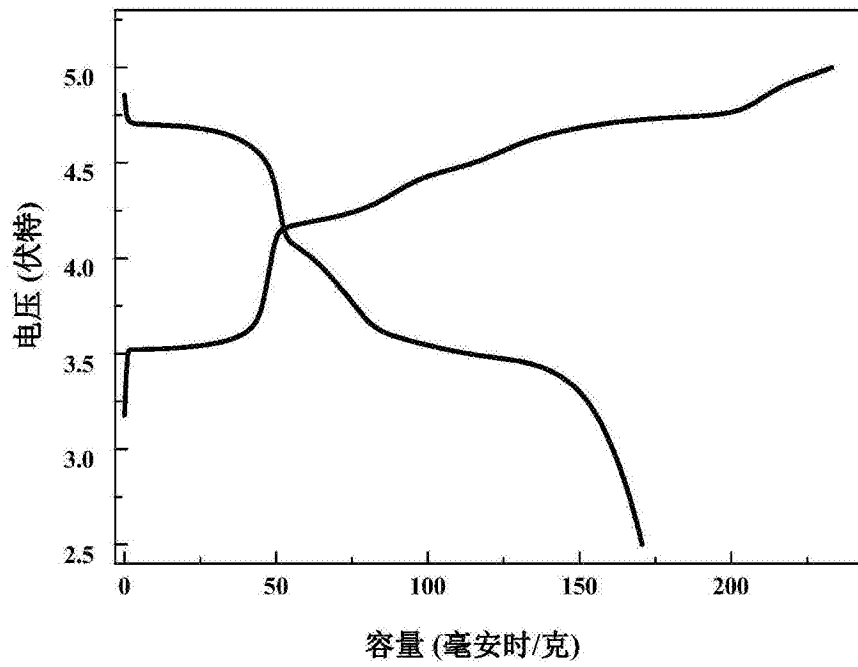


图10

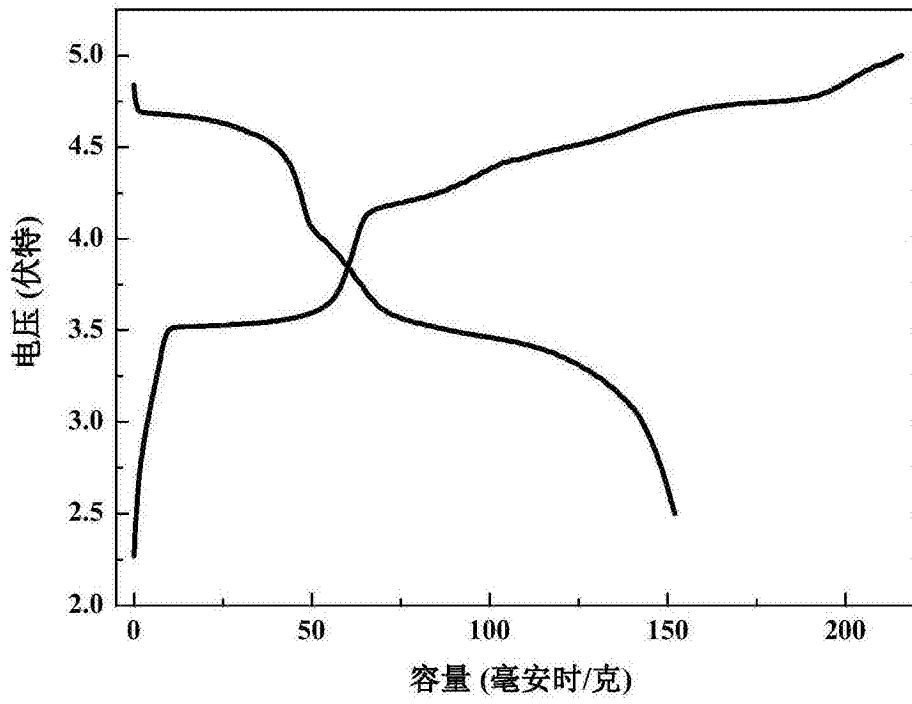


图11