



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102593428 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201110004815. 3

(22) 申请日 2011. 01. 11

(71) 申请人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路 1239 号

(72) 发明人 徐媛媛 高歌 刘爱芳 马婧

胡中华 刘亚菲

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 林君如

(51) Int. Cl.

H01M 4/1397(2010. 01)

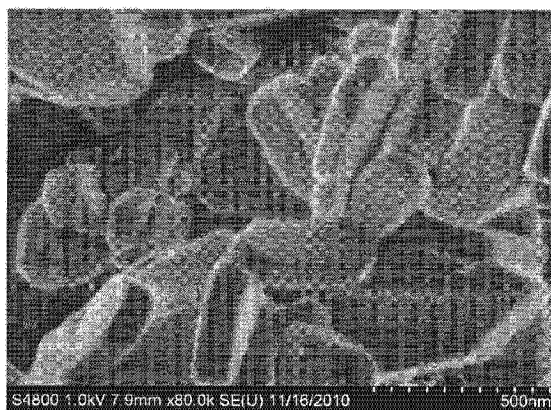
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池正极材料的制备方法, 首先是将氢氧化锂, 磷酸, 硫酸亚铁按以下元素的摩尔比  $\text{Li} : \text{P} : \text{Fe} = 3 : 1 : 1$ , 分别用去离子水溶解, 氢氧化锂和磷酸先混合形成白色乳液, 然后加入硫酸亚铁溶液形成淡绿色乳液, 搅拌均匀后放入高压反应釜中, 在  $180^\circ\text{C}$  下保温 2-12h 生成磷酸铁锂, 利用葡萄糖为碳源, 通过碳热还原法合成磷酸铁锂/碳, 即为产品。与现有技术相比, 本发明制备方法简单, 容易控制, 成本较低, 由此得到的磷酸铁锂/碳粉体颗粒平均粒径细小, 大约为 250-400nm, 颗粒分布均匀, 电池性能优越, 首次充放电比容量为 146.7mAh/g。



1. 一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:将氢氧化锂,磷酸,硫酸亚铁分别用去离子水溶解,将氢氧化锂溶液和磷酸溶液先混合形成白色乳液,然后加入硫酸亚铁溶液形成淡绿色乳液,搅拌均匀后快速置于高压反应釜中,控制温度为 180℃保温反应 2-12h 生成磷酸铁锂前驱体,经过抽滤、洗涤、干燥后将磷酸铁锂前驱体浸渍在葡萄糖溶液中,再将浸渍好葡萄糖的前驱体于 100℃真空干燥 24 小时,烘干后通过碳热还原法包覆 15-25wt%的碳,得到电池正极材料磷酸铁锂 / 碳。

2. 根据权利要求 1 所述的一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述的高压反应釜中 Li : P : Fe 摩尔比为 3 : 1 : 1。

3. 根据权利要求 1 所述的一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述的高压反应釜的填充度为 50v/v%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述的葡萄糖溶液中,所含葡萄糖的质量为磷酸铁锂的 15-25%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述的碳热还原法分为两段煅烧,首先控制温度为 350℃煅烧 5 小时,然后控制温度为 700℃煅烧 12 小时,两段煅烧均采用氮气保护。

## 一种锂离子电池正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池领域,尤其是涉及一种锂离子电池正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着社会经济的迅速发展、资源和能源日益短缺、传统能源对环境带来巨大的污染,研究和开发高效、安全、无污染的再生能源势在必行。同时飞速发展的微电子技术,使得电子仪器设备呈现小型化趋势,并且无线通讯及各种便携式电子产品已经成为人们生活不可或缺的组成部分。因此电源的供应成为一个急待解决的问题,小型二次电池的功能与特性已成为决定新一代无线电通讯与笔记本电脑等便携式电子产品市场竞争优势的关键因素。另一方面,为了根除汽车尾气污染,研制电动机车型电池系统更是电池发展的一个重要方向。

[0003] 锂离子电池作为新一代的绿色高能充电电池,与常用的铅酸蓄电池、镉镍电池,氢镍等二次电池相比,具有工作电压高(3.6V左右)、充放电寿命长、比能量大(体积比能量约为 $300\text{Wh L}^{-1}$ )、放电电压平稳和无记忆效应等优点,因此,锂离子电池能适应现代科技对电池小型高能化的要求,是目前发展最佳的新型电池技术之一。

[0004] 锂离子电池主要包括正极、负极、电解液、黏结剂、隔膜和外壳等几个部分。正极材料是锂离子电池的重要组成部分,正极材料性能在很大程度上决定了电池的综合性能,从而正极材料研究和性能改进是锂离子电池发展的核心之一。现今广泛研究的锂离子电池正极材料主要是过渡金属氧化物,如层状结构的 $\text{LiMO}_2$ ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ )和尖晶石型结构的锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ );以及 $\text{LiFePO}_4$ 等聚阴离子型化合物。

[0005] 其中 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料因环保、价格低廉、理论比容量高、性能稳定等一系列优点受到广泛关注。但因存在电子传导率低和锂离子扩散系数小,而使实际应用受到了限制。目前主要通过碳包覆或金属包覆,金属离子掺杂和控制粒径大小等方法对 $\text{LiFePO}_4$ 进行改性。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种制备方法简单,容易控制,成本较低的锂离子电池正极材料的制备方法。

[0007] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0008] 一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:将氢氧化锂,磷酸,硫酸亚铁分别用去离子水溶解,将氢氧化锂溶液和磷酸溶液先混合形成白色乳液,然后加入硫酸亚铁溶液形成淡绿色乳液,搅拌均匀后快速置于高压反应釜中,控制温度为 $180^\circ\text{C}$ 保温反应2-12h生成磷酸铁锂前驱体,经过抽滤、洗涤、干燥后将磷酸铁锂前驱体浸渍在葡萄糖溶液中,再将浸渍好葡萄糖的前驱体于 $100^\circ\text{C}$ 真空干燥24小时,烘干后通过碳热还原法包覆15-25wt%的碳,得到电池正极材料磷酸铁锂/碳。

- [0009] 所述的高压反应釜中 Li : P : Fe 摩尔比为 3 : 1 : 1。
- [0010] 所述的高压反应釜的填充度为 50v/v%。
- [0011] 所述的葡萄糖溶液中,所含葡萄糖的质量为磷酸铁锂的 15-25%。
- [0012] 所述的碳热还原法分为两段煅烧,首先控制温度为 350℃煅烧 5 小时,然后控制温度为 700℃煅烧 12 小时,两段煅烧均采用氮气保护。
- [0013] 与现有技术相比,本发明可以合成纳米级磷酸铁锂 / 碳的电极材料,制备方法简单,容易控制,成本较低,由此得到的磷酸铁锂 / 碳粉体颗粒平均粒径细小,大约为 250-400nm,颗粒分布均匀,电池性能优越,首次充放电比容量为 146.7mAh/g。

#### 附图说明

- [0014] 图 1 为实施例 1 样品的场发射扫描电镜 (FESEM) 图 ;
- [0015] 图 2 为实施例 1 样品 X 射线衍射图谱 (XRD) ;
- [0016] 图 3 为实施例 1 样品的 N<sub>2</sub> 吸附等温线和 BJH 孔径分布图 ;
- [0017] 图 4 为实施例 7 在 0.1C 下的首次恒流充放电曲线。

#### 具体实施方式

[0018] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

##### [0019] 实施例 1

[0020] 以氢氧化锂,磷酸,为硫酸亚铁原料,按 Li : P : Fe 摩尔比为 3 : 1 : 1 化学计量比称量。将 3.78g 的氢氧化锂溶于 20mL 去离子水中,再加入 10mL 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与 LiOH 溶液混合均匀,经搅拌几分钟后,最后加入 20mL 硫酸亚铁 (8.34g) 溶液混合,转入 100mL 的水热反应釜中,填充度为 50v/v%。将反应釜置于烘箱中,以 3℃ min<sup>-1</sup> 的升温速率从室温升温至 180℃反应 2h 取出,自然冷却到室温,用去离子水洗涤过滤至中性。所得浅绿色产物于 100℃烘干 12h 后得到 250-400nm 的磷酸铁锂粉体,颗粒均匀,其 SEM 图谱如图 1 所示。将水热合成材料磷酸铁锂与葡萄糖按一定质量比 20wt. % 通过浸渍法混合,溶剂为去离子水和无水乙醇,于 100℃烘干后,置于管式炉中,在 N<sub>2</sub> 保护下,以 10℃ min<sup>-1</sup> 的升温速率先升温到 350℃,恒温 5h,冷却后取出研磨。然后以 10℃ min<sup>-1</sup> 的升温速率分别升温到 600℃,700℃,800℃,保温 12h 后得到 LiFePO<sub>4</sub>/C 碳包覆复合材料,其 XRD 图谱和所得产物 N<sub>2</sub> 吸附等温线与孔结构分布分别如图 2 和如图 3 所示,其 XRD 图谱与标准图谱温和,根据 IUPAC 对吸附等温线的分类标准 LiFePO<sub>4</sub>/C 复合材料表现为非孔或大孔材料的 II 型等温吸附曲线;其中吸附等温线滞留回环表现为 H3 滞留环。

##### [0021] 实施例 2

[0022] 实施例 2 与实施例 1 类似,不同之处在于水热反应时间为 5h,不经过碳热还原法进行包覆,所得产物颗粒变大。

##### [0023] 实施例 3

[0024] 实施例 3 与实施例 2 类似,不同之处在于水热反应时间为 9h,不经过碳热还原法进行包覆,所得产物颗粒变大。

##### [0025] 实施例 4

[0026] 实施例 4 与实施例 2 类似,不同之处在于水热反应时间为 12h,不经过碳热还原法

进行包覆,所得产物颗粒变大。

[0027] 实施例 5

[0028] 实施例 5 与实施例 1 类似,不同之处在于水热合成材料磷酸铁锂与葡萄糖按一定质量比 15wt. %通过浸渍法混合。

[0029] 实施例 6

[0030] 实施例 6 与实施例 1 类似,不同之处在于水热合成材料磷酸铁锂与葡萄糖按一定质量比 25wt. %通过浸渍法混合。

[0031] 实施例 7

[0032] 模拟电池组装:正极材料为实例 1 合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  碳包覆复合材料,负极为金属锂片,隔膜为 Celgard2700 聚丙烯微孔膜,电解液中电解质为六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ ),溶剂为碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) (体积比为 1 : 1)。在真空手套箱里组装成 CR2032 型扣式电池,在 Land 测试仪上进行充放电测试,充放电电压范围为 2.2-3.8V。恒流充放电图见图 4 所示,其首次充放电为 146.7mAh/g。

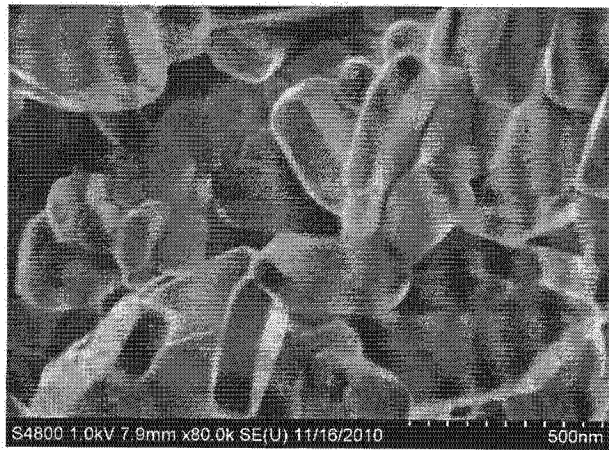


图 1

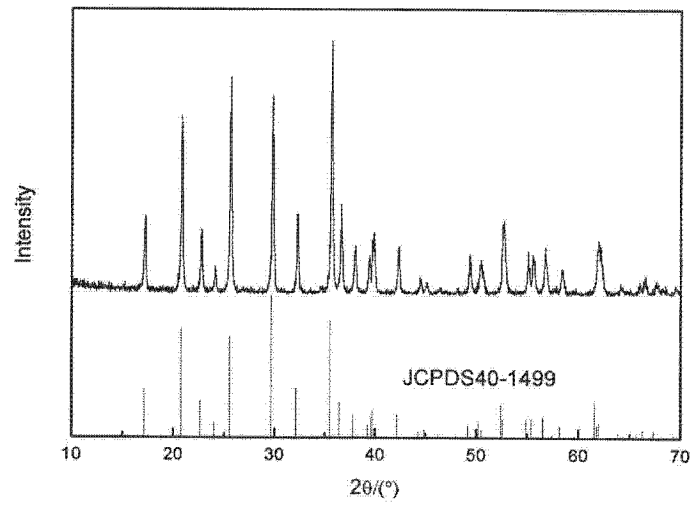


图 2

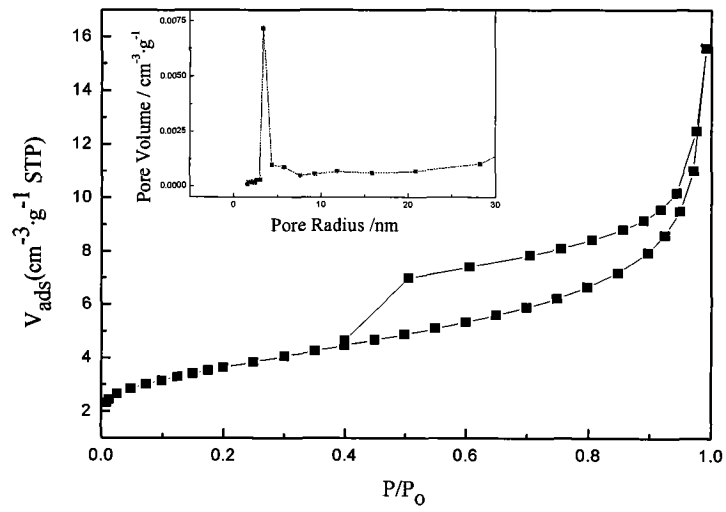


图 3

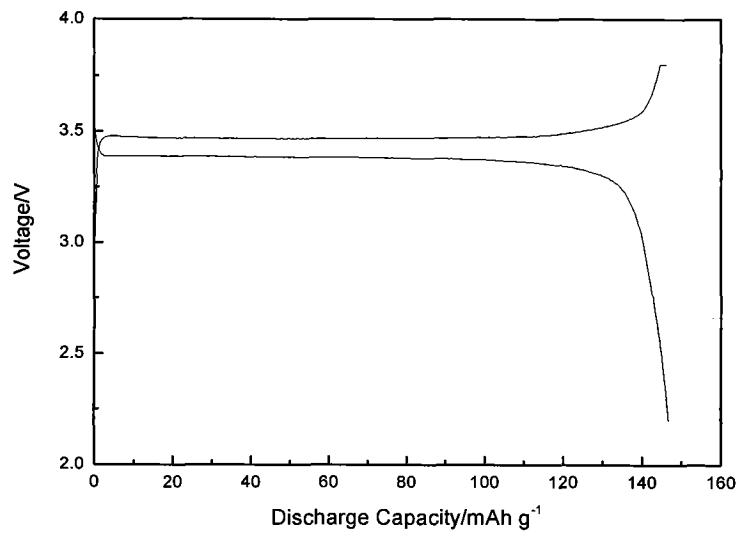


图 4