



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101841039 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 201010165276.7

(22) 申请日 2010.04.29

(71) 申请人 上海电力学院

地址 200090 上海市杨浦区平凉路 2103 号

(72) 发明人 张俊喜 许明玉 任平 华思昊

梅颖 顾志浩 李春秋

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/1397(2010.01)

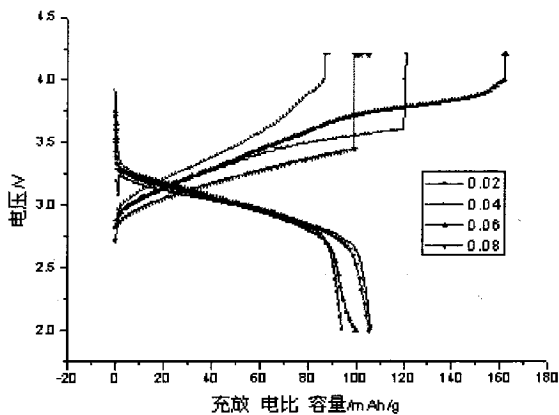
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁的制备方法。掺杂金属离子的磷酸铁由 Fe 源、P 源及掺杂金属离子组成,其中 Fe 源 : 掺杂金属离子 : P 源的摩尔比为 0.92 ~ 0.99 : 0.01 ~ 0.08 : 1。采用湿法合成法或固相合成方法,通过掺杂金属离子获得掺杂金属离子的磷酸铁锂离子电池正极材料。通过掺杂金属离子后的磷酸铁材料与未掺杂的磷酸铁材料相比其容量提高了 10% ~ 50%,说明离子的掺杂对磷酸铁材料的电化学性能起到了正面的作用。离子的掺杂提高了材料的电子导电性 ;同时由于掺杂离子的半径差异,也使得磷酸铁的晶体结构发生变化,有利于锂离子的迁移和扩散。



1. 一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁, 其特征在于其由 Fe 源、P 源及掺杂金属离子组成;

其中 Fe : 掺杂金属离子 : P 的摩尔比为 0.92 ~ 0.99 : 0.01 ~ 0.08 : 1 ; 其中掺杂金属离子为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁的共沉淀制备方法, 其特征在于包括如下制备步骤:

(1)、原料的混合

将磷源、铁源及掺杂金属离子加入到盛有纯水的容器中溶解混合, 形成磷源、铁源及掺杂金属离子原料混合物;

所述的磷源为可溶性的磷酸盐或磷酸; 其中可溶性的磷酸盐为  $(NH_4)_2HPO_4$  或  $NH_4H_2PO_4$ ;

其中铁源为铁的碳酸盐、醋酸盐、硝酸盐、铁的氧化物或铁的氢氧化物;

其中掺杂金属离子为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的可溶性盐或氢氧化物或氧化物;

$Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的可溶性盐为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的硝酸盐或醋酸盐;

(2)、掺杂金属离子的磷酸铁的前躯体的制备

将步骤 (1) 所得的磷、铁及掺杂金属离子的原料混合物在温度为 20 ~ 100°C 下, 通过共沉淀或溶胶 - 凝胶法获得掺杂金属离子的磷酸铁的前躯体;

(3)、掺杂金属离子的磷酸铁的制备

对步骤 (2) 所得的掺杂金属离子的磷酸铁前躯体进行洗涤、过滤, 然后对其进行热处理, 即控制温度在 300 ~ 600°C, 在空气中烧结 5 小时, 再经粉碎后过筛, 即形成本发明的锂离子电池的正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁。

3. 如权利要求 2 所述的一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁的共沉淀制备方法, 其特征在于制备步骤 (1) 中所述的磷优选为  $NH_4H_2PO_4$ ; 所述的铁优选为  $Fe(NO_3)_3$ ;

所述的  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的可溶性盐为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的硝酸盐。

4. 如权利要求 1 所述的一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁的固相合成制备方法, 包括如下制备步骤:

(1)、原料的球磨混合

将磷源、铁源及掺杂金属离子进行球磨混合, 形成磷源、铁源及掺杂金属离子原料混合物;

所述的磷源为磷酸铵或磷酸氢二铵或磷酸;

其中铁源为三氧化二铁、碳酸铁或醋酸铁;

其中掺杂金属离子为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的盐或氢氧化物或氧化物;  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的盐为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的碳酸盐、硝酸盐或醋酸盐;

(2)、掺杂金属离子的磷酸铁的制备

将步骤 (1) 中通过球磨混合后的混合料进行热处理, 即控制温度在 300 ~ 600°C, 在空气中烧结 5 小时, 再经粉碎后过筛, 即形成本发明的锂离子电池的正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁。

5. 如权利要求 4 所述的一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁的固相合成制备方法, 其特征在于制备步骤 (1) 中所述的磷源优选为  $(NH_4)_2HPO_4$ ;

所述的铁源优选为  $Fe_2(CO_3)_3$ ;

所述的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$  的可溶性盐优选为  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$  的硝酸盐。

## 一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学电源的材料,更具体地说是涉及锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 能源是人类赖以生存和社会发展的重要物质基础,是国民经济、国家安全和实现可持续发展的重要基石。目前,绿色无污染的新型高能化学电源已成为世界各国竞相开发的热点。理论与实践证明,锂离子电池具有其他二次电池不可比拟的优势,锂离子电池的优越性基本上可归纳为:工作电压高(是镍氢电池的3倍);比能量大(可达180Wh/kg,是氢镍电池的3倍);体积小;质量轻;循环寿命长;自放电率低;无记忆效应;无污染等。在全球能源与环境问题越来越严峻的情况下,锂离子电池对使用大功率、大能量的应用设备提供了新的选择。尤其是近年美国提出智能电网的概念加速推进了新能源的发展,智能电网的发展使各类储能单元能够更好地接入电网中,并实现能量的互动,这为目前化学电源的另一个应用热点 - 电动汽车的发展注入了新的活力。电动汽车中所使用的化学电源不但可以用于汽车的能源,还可以是电网中的储能单元,起到削峰填谷和稳定电能质量的作用。磷酸铁锂为正极的锂离子电池由于其原料来源广,环境友好,性能稳定等优势,已成为各领域看好的锂离子电池。但是,磷酸铁锂正极材料仍存在诸多不足,主要体现在产品批次不稳定,而且由于磷酸铁锂中含有二价铁,使得整个合成工艺中都必须有惰性气氛保护,增加了生产成本,制约了该材料的发展。从已有的研究来看,磷酸铁作为锂离子电池的正极材料也具有较高的电化学活性,在低倍率放电条件下,比容量可达130mAh/g。

[0003]  $\text{FePO}_4$  材料作为锂离子电池的正极材料有诸多优点:(i) 合成工艺更简单,由于合成中没有 Fe(II) 组分,不需要气氛保护,省去了相应的设备和投入;(ii)  $\text{FePO}_4$  材料的合成为二元合成体系,便于控制和优化合成条件;(iii) 由于采用 Fe(III) 化合物为原料,使合成原料来源更广。所有这些优点可使得  $\text{FePO}_4$  材料更具低成本、规模化生产的优势,如果直接以磷酸铁为锂离子电池的正极材料,则可望成为铁基锂离子电池正极材料的后起之秀。然而在锂离子电池正极材料磷酸铁的研究中,发现磷酸铁在电子导电性和离子导电性方面较差,严重制约了该材料的应用。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的之一为了解决上述问题,提出一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁。

[0005] 本发明的目的之二是提供上述的一种锂离子电池正极材料 - 掺杂金属离子的磷酸铁的制备方法。

[0006] 锂离子正极材料磷酸铁的改性技术。在本方法中通过对磷酸铁进行离子掺杂改性,提高磷酸铁作为电池材料中的导电性。进而促进磷酸铁在锂离子电池中的应用。

[0007] 本发明的技术方案

[0008] 通过掺杂金属离子,可以改善磷酸铁的结构和半导体性能,提高该材料的电子导电性和离子导电性能,使其在电池充放电中具有更高的放电倍率和放电容量。在掺杂方法上,通过固相合成或液相合成使得掺杂离子能够均匀的混合在前驱体中,并通过烧结进入磷酸铁品格中。

[0009] 一种锂离子电池正极材料-掺杂金属离子的磷酸铁,其中的 Fe :掺杂金属离子 :P 的摩尔比为 0.92 ~ 0.99 : 0.01 ~ 0.08 : 1,其中掺杂金属离子为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$ 。

[0010] 上述一种锂离子电池正极材料-掺杂金属离子的磷酸铁的共沉淀制备方法,包括如下制备步骤:

[0011] (1)、原料的混合

[0012] 将磷源、铁源及掺杂金属离子加入到盛有纯水的容器中溶解混合,形成磷源、铁源及掺杂金属离子原料混合物;

[0013] 所述的磷源为可溶性的磷酸盐或磷酸;其中可溶性的磷酸盐为  $(NH_4)_2HPO_4$  或  $NH_4H_2PO_4$ ;

[0014] 其中铁源为铁的碳酸盐、醋酸盐、硝酸盐、铁的氧化物或铁的氢氧化物;

[0015] 其中掺杂金属离子为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的可溶性盐或氢氧化物或氧化物; $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的可溶性盐为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的硝酸盐或醋酸盐;

[0016] (2)、掺杂金属离子的磷酸铁的前驱体的制备

[0017] 将步骤(1)所得的磷、铁及掺杂金属离子的原料混合物在温度为 20 ~ 100℃下,通过共沉淀或溶胶-凝胶法得掺杂金属离子的磷酸铁的前驱体;

[0018] (3)、掺杂金属离子的磷酸铁的制备

[0019] 对步骤(2)所得的掺杂金属离子的磷酸铁前驱体进行洗涤、过滤,然后对其进行热处理,即控制温度在 300 ~ 600℃,在空气中 5 小时,再经粉碎后过筛,即形成本发明的锂离子电池的正极材料-掺杂金属离子的磷酸铁。

[0020] 上述一种锂离子电池正极材料-掺杂金属离子的磷酸铁的固相合成制备方法,包括如下制备步骤:

[0021] (1)、原料的球磨混合

[0022] 将磷源、铁源及掺杂金属离子进行球磨混合,形成磷源、铁源及掺杂金属离子原料混合物;

[0023] 所述的磷源为磷酸铵或磷酸氢二铵或磷酸;

[0024] 其中铁源为三氧化二铁、碳酸铁或醋酸铁;

[0025] 其中掺杂金属离子为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的盐或氢氧化物或氧化物; $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的盐为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  或  $Ce^{3+}$  的碳酸盐、硝酸盐或醋酸盐;

[0026] (2)、掺杂金属离子的磷酸铁的制备

[0027] 将步骤(1)中通过球磨混合后的混合料进行热处理,即控制温度在 300 ~ 600℃,在空气中烧结 5 小时,再经粉碎后过筛,即形成本发明的锂离子电池的正极材料-掺杂金属离子的磷酸铁。

[0028] 本发明的有益效果

[0029] 本发明的一种锂离子电池正极材料-掺杂金属离子的磷酸铁,由于掺杂金属离

子,所得的锂离子电池正极材料-掺杂金属离子的磷酸铁与未掺杂金属离子的磷酸铁材料相比其容量提高了 10%~50%,说明离子的掺杂对磷酸铁材料的电化学性能起到了正面的作用。离子的掺杂没有改变材料的结构(如图 9),但离子的掺杂提高了材料的电子导电性,如图 10 所示,有利于锂离子的迁移和扩散。

#### 附图说明

- [0030] 图 1、未掺杂的  $\text{FePO}_4$  的充放电曲线
- [0031] 图 2、掺杂  $\text{Al}^{3+}$  的  $\text{FePO}_4$  正极材料的充放电曲线
- [0032] 图 3、掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  离子的  $\text{FePO}_4$  材料的充放电曲线
- [0033] 图 4、掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  离子的  $\text{FePO}_4$  材料的充放电曲线
- [0034] 图 5、掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $\text{FePO}_4$  材料的充放电曲线
- [0035] 图 6、不同烧结温度的掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  离子的  $\text{FePO}_4$  材料的充放电曲线
- [0036] 图 7、不同烧结温度的掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  离子的  $\text{FePO}_4$  材料的 XRD 图
- [0037] 图 8、不同浓度  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂量的  $\text{FePO}_4$  材料的充放电曲线
- [0038] 图 9、不同掺杂离子的磷酸铁材料的 XRD 谱
- [0039] 图 10、不同掺杂离子的磷酸铁电极的电化学阻抗谱

#### 具体实施方式

[0040] 下面通过实施例对本发明进一步阐述,但并不限制本发明。

[0041] 掺杂的  $\text{FePO}_4$  电极及电池制备方法,步骤如下:

[0042] (1)、磷酸铁电极的制备:采用掺杂的磷酸铁为正极材料,正极片的制备中还需加入电子导电材料(如石墨、炭黑、乙炔黑、金属粉末或者其他导电高分子材料等)和粘结剂(如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、纤维素、水溶性橡胶等)。各组分之间的比例按照质量计为:磷酸铁:电子导电材料:粘结剂=70~80:10~20:5~10;负极采用金属锂片。

[0043] (2)、电池组装:电解液采用碳酸乙稀酯:甲基乙基碳酸酯:二乙基碳酸酯=1:1:1(wt%)为溶剂,以 1mol/L 的六氟磷锂 ( $\text{LiPF}_6$ ) 为电解质的电解液。

[0044] 以磷酸铁极片为正极,锂片为负极,组装成电池。

[0045] 电池特性的表征参数测定条件

[0046] 以电化学阻抗谱测定纽扣电池的电化学阻抗,比较材料的导电性。以 X-射线衍射仪分析各种材料的结构。

[0047] 电池的充放电测试条件

[0048] 最高充电电压为 4V,最低放电电压为 2.5V。电池的充放电测试是在室温下(约 25°C)完成的,充放电倍率均为 0.1C。

[0049] 实例 1

[0050] 纯  $\text{FePO}_4$  的制备,采用共沉淀法

[0051] Fe:P 摩尔比 1:1 的配比称取  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,将上述各物质溶于水混合后,机械搅拌,调节 pH 为 2.5,加热至 90°C,反应 10 小时后,陈化,过滤,洗涤,干燥获得前躯体。将前躯体在 380°C 下,在空气中烧结 10 小时,然后通过球磨粉碎后过筛,即得一种锂离子电池正极材料-不掺杂金属离子的磷酸铁材料。以该材料为正极,以锂片为负极,组

装成电池,进行充放电测试。图 1 为未掺杂金属离子的  $\text{FePO}_4$  电池充放电曲线。

#### [0052] 实例 2

[0053] 以  $\text{Al}^{3+}$  离子掺杂,采用固相合成

[0054] 以  $\text{Fe} : \text{Al} : \text{P}$  摩尔比 0.96 : 0.04 : 1 的配比称取  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 将上述各物质混合后,以乙醇为介质进行球磨,时间为 12 小时,然后将混合物在  $380^\circ\text{C}$  下,在空气中烧结 10 小时,然后,通过球磨粉碎,即得一种锂离子电池正极材料-掺杂  $\text{Al}^{3+}$  离子的磷酸铁合成材料。

[0055] 以该合成材料为正极,以锂片为负极,组装成电池,进行电化学测试和充放电测试。图 2 为电池充放电曲线,从图 2 中可以看出  $\text{Al}^{3+}$  离子掺杂后,相对于图 1 未掺杂的磷酸铁材料,磷酸铁材料的容量由原来的 73mAh/g 增加到 93mAh/g。说明  $\text{Al}^{3+}$  离子的掺杂后,在磷酸铁充放电过程中,Fe 离子在充放电过程中随充电和放电不断变化,而  $\text{Al}^{3+}$  离子价态不发生变化,这样会改变磷酸铁充放电过程中  $\text{Fe}(\text{II})\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{III})\text{PO}_4$  界面的电荷结构,有利于提高材料的电导性。通过掺杂后的磷酸铁材料与未掺杂的磷酸铁材料相比其容量提高了 27%,说明铝离子的掺杂对磷酸铁材料的电化学性能起到了正面的作用。

#### [0056] 实例 3

[0057] 以  $\text{Cr}^{3+}$  离子掺杂,采用溶胶凝胶合成

[0058] 以  $\text{Fe} : \text{Cr} : \text{P}$  摩尔比 0.96 : 0.04 : 1 的配比称取醋酸铁、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 将上述各物质溶于水混合后,并加入柠檬酸,机械搅拌后,调节 pH 为 2.5,加热至  $80^\circ\text{C}$ ,蒸发后形成凝胶,干燥获得前驱体。将前驱体在  $550^\circ\text{C}$  下,在空气中烧结 10 小时,然后通过球磨粉碎后过筛,即得一种锂离子电池正极材料-掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  离子的磷酸铁合成材料。以该合成材料为正极,以锂片为负极,组装成电池,进行电化学测试和充放电测试。

[0059] 图 3 为电池充放电曲线,从图 3 中可以看出  $\text{Cr}^{3+}$  离子掺杂后,相对于图 1 未掺杂的磷酸铁材料,磷酸铁材料的容量由原来的 73mAh/g 增加到 110mAh/g。说明  $\text{Cr}^{3+}$  离子的掺杂后,大大提高了磷酸铁的充放电容量。在磷酸铁充放电过程中,Fe 离子在充放电过程中随充电和放电不断变化, $\text{Cr}^{3+}$  离子价态也会发生变化,但是变化所对应的电位不同这样会改变磷酸铁充放电过程中  $\text{Fe}(\text{II})\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{III})\text{PO}_4$  界面的电荷结构,有利于提高材料的电导性。同时,由于  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  离子的离子半径也分别大于  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  离子,这样可以进一步改善磷酸铁的晶格结构,拓宽了锂离子嵌入-迁出的通道。更有利于材料的导电性。通过掺杂后的磷酸铁材料与未掺杂的磷酸铁材料相比其容量提高了 50%,说明  $\text{Cr}^{3+}$  离子的掺杂对磷酸铁材料的电化学性能起到了正面的作用。

#### [0060] 实例 4

[0061] 控制不同烧结温度,即分别为  $380^\circ\text{C}$ 、 $460^\circ\text{C}$  条件下,其他条件同实施例 3,分别制得的掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  离子的磷酸铁合成材料。

[0062] 分别以上述所得的掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  的磷酸铁合成材料及实施例 3 烧结温度为  $550^\circ\text{C}$  下所得的掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  离子的磷酸铁合成材料为正极,以锂片为负极,组装成电池,进行电化学测试和充放电测试。分别所得的充放电曲线和 XRD 图见图 6、图 7。从图 6 及图 7 中可以看出,不同的热处理温度对材料的容量有一定影响,过高的热处理温度会使得磷酸铁晶粒长大,甚至玻璃化,使得活性大大降低;而太低的温度则不利于掺杂离子进入磷酸铁晶格中,其改性效果会较差。

**[0063] 实例 5**

**[0064]** 以  $\text{Cu}^{2+}$  离子掺杂,采用共沉淀法合成

**[0065]** 以  $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{P}$  摩尔比 0.96 : 0.04 : 1 的配比量取  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 将上述各物质溶于水混合后,机械搅拌,调节 pH 为 2.5,加热至  $90^\circ\text{C}$ ,反应 10 小时后,陈化,过滤,洗涤,干燥获得前躯体。将前躯体在  $380^\circ\text{C}$  下,在空气中烧结 10 小时,然后通过球磨粉碎后过筛,即得一种锂离子电池正极材料 - 掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  离子的磷酸铁合成材料。以该合成材料为正极,以锂片为负极,组装成电池,进行电化学测试和充放电测试。图 4 为电池充放电曲线,从图 4 中可以看出  $\text{Cu}^{2+}$  离子掺杂后,相对于图 1 未掺杂的磷酸铁材料,磷酸铁材料的容量由原来的 73mAh/g 增加到 83mAh/g。说明  $\text{Cu}^{2+}$  离子的掺杂后,提高了磷酸铁的充放电容量,在磷酸铁充放电过程中,Fe 离子在充放电过程中随充电和放电不断变化,而  $\text{Cu}^{2+}$  离子价态不发生变化,这样会改变磷酸铁充放电过程中  $\text{Fe}(\text{II})\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{III})\text{PO}_4$  界面的电荷结构,有利于提高材料的电导性。同时,由于  $\text{Cu}^{2+}$  离子的离子半径也分别大于  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  离子,这样可以进一步改善磷酸铁的晶格结构,拓宽了锂离子嵌入 - 迁出的通道。更有利于材料的导电性。通过掺杂后的磷酸铁材料与未掺杂的磷酸铁材料相比其容量提高了 14%,说明离子的掺杂对磷酸铁材料的电化学性能起到了正面的作用。

**[0066] 实例 6**

**[0067]** 以  $\text{Ge}^{3+}$  离子掺杂,采用共沉淀合成

**[0068]** 以  $\text{Fe} : \text{Ce}^{3+} : \text{P}$  摩尔比 0.96 : 0.04 : 1 的配比称取  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,将上述各物质溶于水混合后,机械搅拌,调节 pH 为 2.5,加热至  $90^\circ\text{C}$ ,反应 10 小时后,陈化,过滤,洗涤,干燥获得前躯体。将前躯体在  $380^\circ\text{C}$  下,在空气中烧结 10 小时,然后通过球磨粉碎后过筛,即得一种锂离子电池正极材料 - 掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  离子的磷酸铁合成材料。以该合成材料为正极,以锂片为负极,组装成电池,进行电化学测试和充放电测试。图 5 为电池充放电曲线,从图 5 中可以看出  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂后,相对于图 1 未掺杂的磷酸铁材料,磷酸铁材料的容量由原来的 73mAh/g 增加到 108mAh/g。说明  $\text{Ce}^{3+}$  离子的掺杂后,大大提高了磷酸铁的充放电容量。在磷酸铁充放电过程中,Fe 离子在充放电过程中随充电和放电不断变化, $\text{Ce}^{3+}$  离子价态也会发生变化,但是变化所对应的电位不同,这样会改变磷酸铁充放电过程中  $\text{Fe}(\text{II})\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{III})\text{PO}_4$  界面的电荷结构,有利于提高材料的电导性。同时,由于  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  离子的离子半径也分别大于  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  离子,这样可以进一步改善磷酸铁的晶格结构,拓宽了锂离子嵌入 - 迁出的通道。更有利于材料的导电性。通过掺杂后的磷酸铁材料与未掺杂的磷酸铁材料相比其容量提高了 50%,说明离子的掺杂对磷酸铁材料的电化学性能起到了正面的作用。

**[0069] 实例 7**

**[0070]** 控制  $\text{Fe} : \text{Ce}^{3+} : \text{P}$  摩尔比分别为 0.98 : 0.02 : 1; 0.94 : 0.06 : 1 及 0.92 : 0.08 : 1 条件下,其他条件同实施例 6,分别制得一种锂离子电池正极材料 - 掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  离子的磷酸铁合成材料。

**[0071]** 分别以上述所得的合成材料及实施例 6 在  $\text{Fe} : \text{Ce}^{3+} : \text{P}$  摩尔比分别为 0.96 : 0.04 : 1 条件下所得的一种锂离子电池正极材料 - 掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  离子的磷酸铁合成材料为正极,以锂片为负极,组装成电池,进行电化学测试和充放电测试。分别所得的充放电曲线见图 8。从图 8 可以看出不同的  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的掺杂量对磷酸铁材料的容量有影响。离子



掺杂的目的主要是改变  $\text{Fe(II)PO}_4/\text{Fe(III)PO}_4$  界面的电荷结构或晶格结构。掺杂量过高,会影响材料的电化学反应电位,使得在充放电平台电位下没有活性,从而降低了材料的容量。

[0072] 对不同离子离子掺杂的磷酸铁进行 XRD 测试,如图 9 所示。从图 9 中可以看出,所合成的材料为粒径很小的磷酸铁,在图中呈现为“馒头峰”。且不随掺杂离子的改变而变化。

[0073] 以实施例 1、2、3、5 及 6 所得的不同掺杂离子的磷酸铁合成材料为正极,以锂片为负极,组装成电池,进行电极的电化学阻抗谱测试,结果见图 10,图 10 中的阻抗弧代表电极充放电中电荷转移阻抗。从图 10 中可以看出阻抗圆弧越小,表明电化学反应越容易进行,锂离子在充放电过程中嵌入-迁出阻抗就越小,电池充放电中的极化就越小。也说明通过掺杂改性,提高了磷酸铁材料的导电性和电化学性能。

[0074] 上述内容仅为本发明构思下的基本说明,而依据本发明的技术方案所作的任何等效变换,均应属于本发明的保护范围。

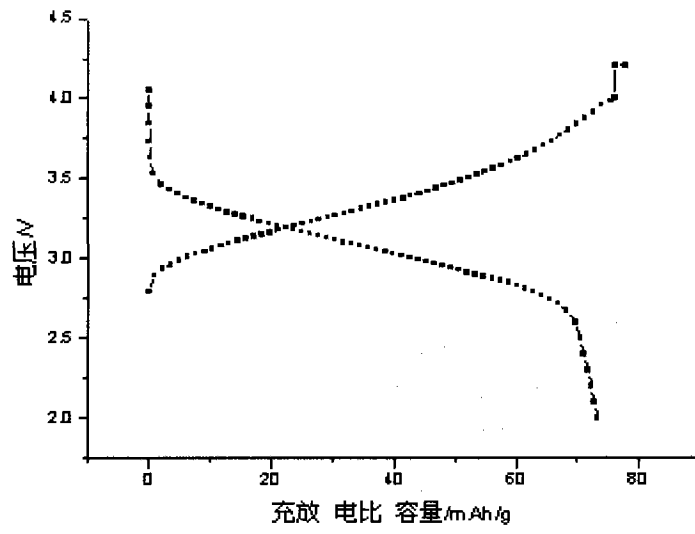


图 1

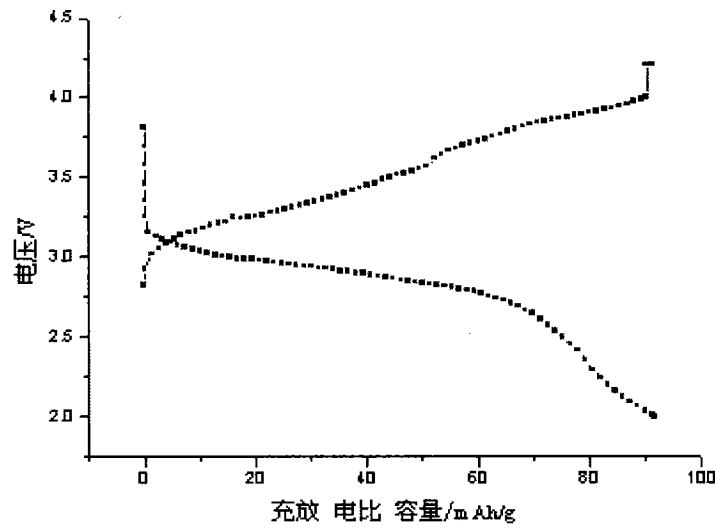


图 2

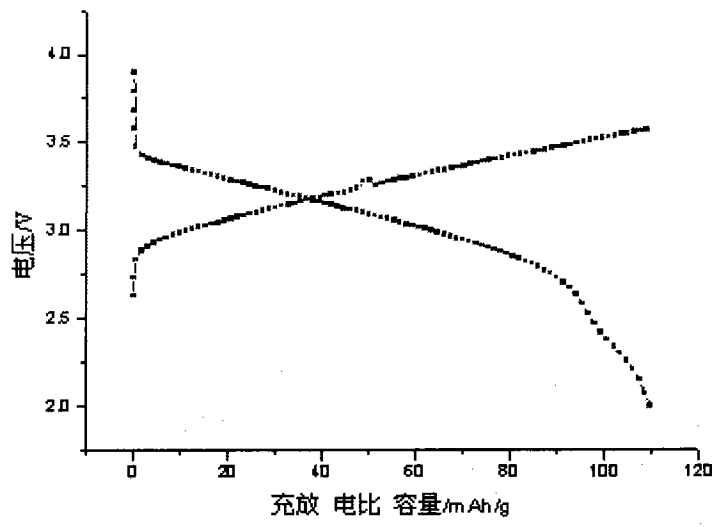


图 3

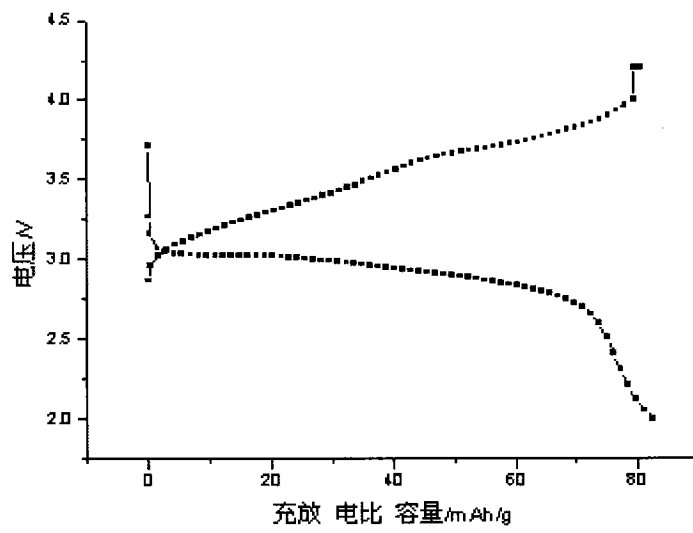


图 4

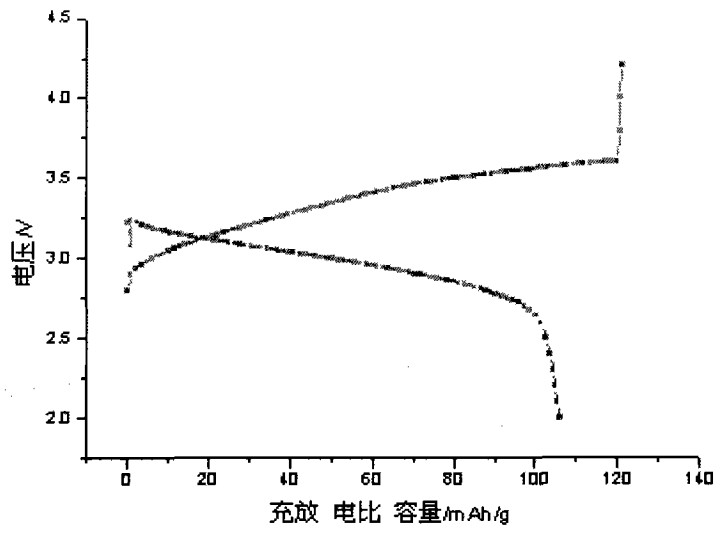


图 5

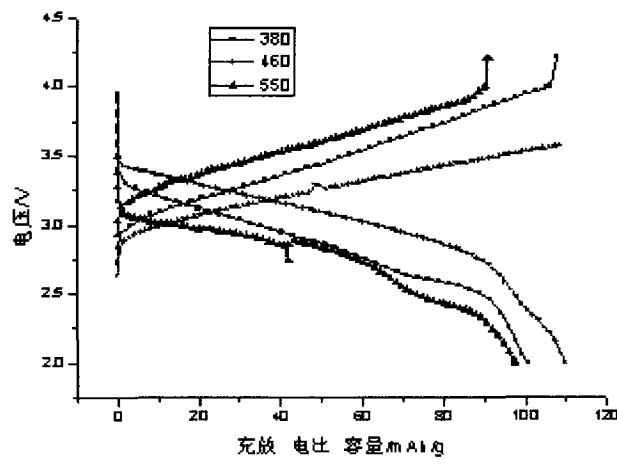


图 6

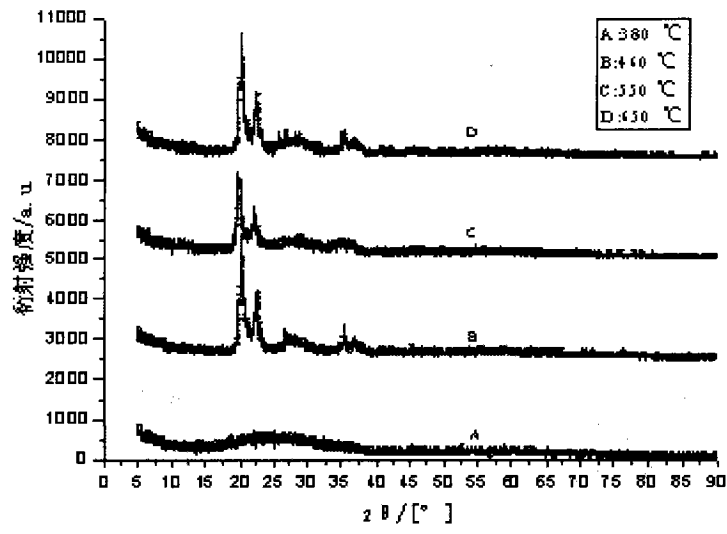


图 7

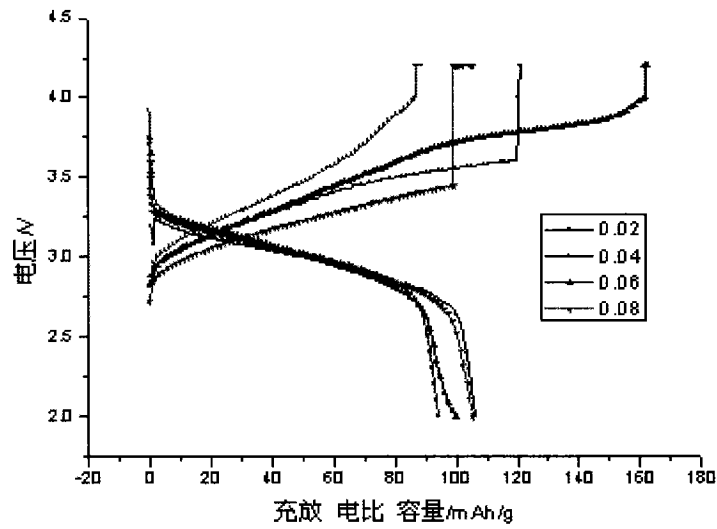


图 8

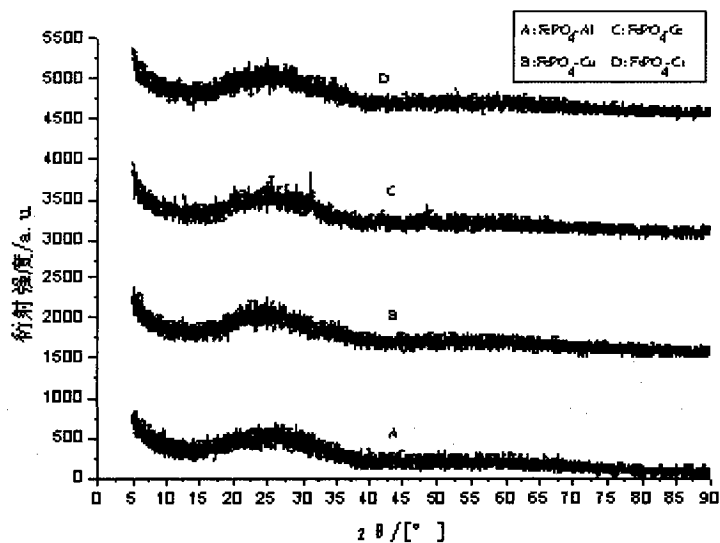


图 9

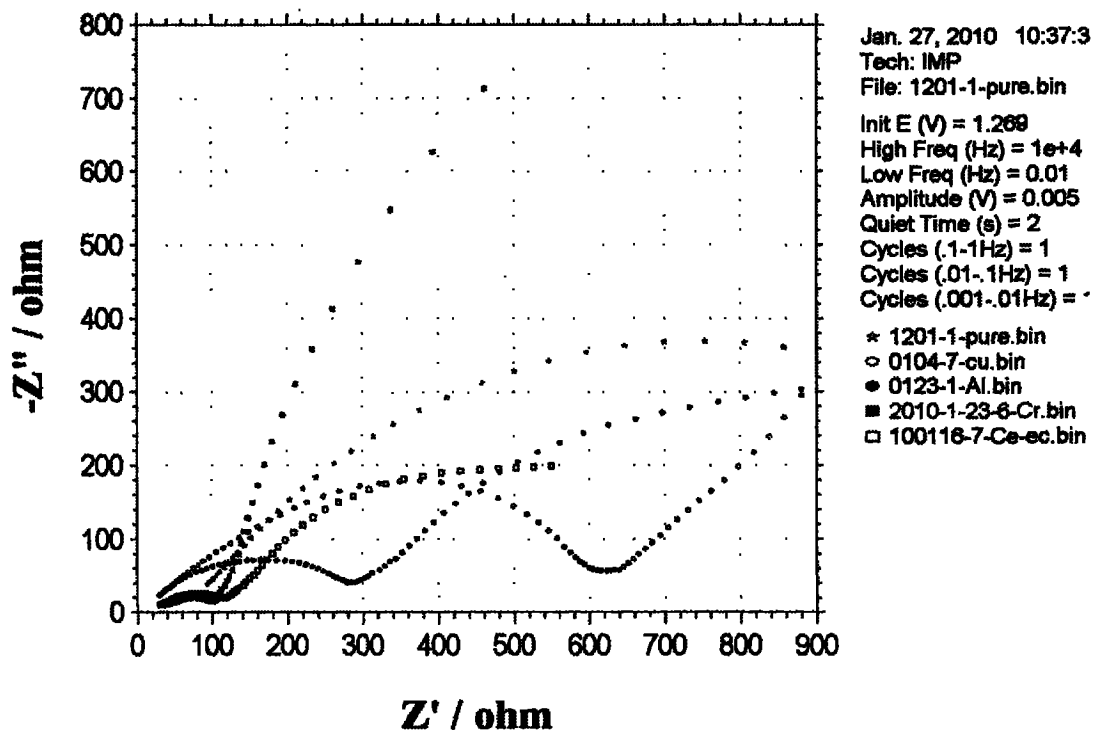


图 10