



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102064317 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 19

(21) 申请号 200910110197. 3

4 段至第 2 页第 4 段 .

(22) 申请日 2009. 11. 13

Jun-Chao Zheng, et al.. "Li3V2(P04)3 cathode material synthesized by chemical reduction and lithiation method". 《Journal of Power Sources》. 2008, 第 189 卷 (第 1 期), pages:476-479.

(73) 专利权人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道 比克工业园

专利权人 比克国际 (天津) 有限公司

审查员 王翠莲

(72) 发明人 相江峰

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有限公司 44281

代理人 罗瑶

(51) Int. Cl.

H01M 4/1397(2010. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

C01B 25/45(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1958440 A, 2007. 05. 09, 说明书第 1 页第 1 段至第 2 页第 8 段 .

US 2008/0008938 A1, 2008. 01. 10, 全文 .

CN 1269242 C, 2006. 08. 09, 全文 .

CN 1321881 C, 2007. 06. 20, 全文 .

CN 1461064 A, 2003. 12. 10, 说明书第 1 页第

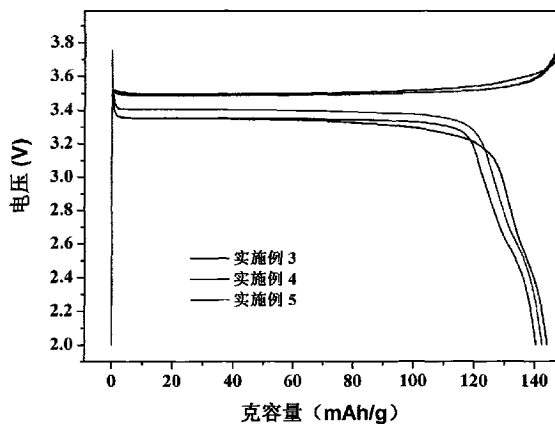
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

含碳元素的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 化合物及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种新化合物 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$, M 为 Mn、Co、Ni、Al 或 V, $0 \leq x \leq 1$ 。本发明还公开了含有上述新化合物的锂离子电池正极材料以及该化合物的制备方法。本发明的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物具有优异的电化学性能, 其在制备采用低热固相反应法, 过程简单, 合成温度较低, 所用材料价格低廉, 便于大规模生产。



1. 含碳元素的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 化合物的制备方法,其中,M为Mn、Co、Ni、Al或V, $0 \leq x \leq 1$,所述方法为低热固相反应法,所述方法包括:

前驱物的制备:

a、将有机酸的铁盐或有机酸的亚铁盐、锂源化合物、草酸、磷酸盐以及M元素的氧化物或醋酸盐按照 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{M}:\text{PO}_4 = a:1-x:1:x:1$ 的比例并加入有机物一起混合均匀,其中 $1 < a < 1.1$;

b、于 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的温度条件下进行低热固相反应 $3 \sim 6\text{h}$ 得到前驱物;

化合物的制备:

c、将前驱物于 $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 及惰性气氛下烧结 $5 \sim 14$ 小时得到终产物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤a中,所述有机酸的铁盐或有机酸的亚铁盐为柠檬酸或草酸的铁盐,或柠檬酸或草酸的亚铁盐。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤a中,所述锂源化合物为Li的碳酸盐或氢氧化物。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:步骤a中,所述磷酸盐为磷酸二氢铵、磷酸氢铵或磷酸铵。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤a中,所述有机物包括聚乙烯、糊精、蔗糖、葡萄糖、淀粉以及酚醛树脂中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤a中,有机物的加入量为理论生成 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 的重量的 $8\% \sim 35\%$ 。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述步骤b进一步包括,低热固相反应之前,在步骤a混合均匀的产物中加入水,并且在低热固相反应之后进行烘干。

含碳元素的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 化合物及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别是涉及一种 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物、其制备方法以及在锂离子二次电池中作为正极材料的应用。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有循环寿命长、放电电压平稳、比容量大以及无记忆效应等诸多优点,使其在移动电话、笔记本电脑和便携电子器件等诸多领域的广泛应用而越来越受到公众的关注和青睐。近几年来随着混合动力电动汽车和二次电池电动汽车的发展,对可充电电池的容量和质量提出了更高的要求。

[0003] 具有橄榄石结构的 LiFePO_4 是自然界中已有的化合物,因其具有稳定的结构、优异的倍率及安全性能,有望成为新一代锂离子电池正极材料。

[0004] 1997年,Goodenough等人首次在专利W09740541中,报道了惰性气氛中制备的 LiFePO_4 化合物的电化学性能,从而引起了人们的普遍关注。目前制备 LiFePO_4 化合物的方法主要是高温固相法(干法)及一些溶液法(湿法),如溶胶-凝胶法,共沉淀法,水热法等等。这些方法的主要缺点就是工序繁琐,特别是传统固相法具有高温,长时间以及高能耗的缺点,这样就给工业生产带来了很大的弊端。

[0005] 低热固相法作为一种软化学方法最早被用作金属有机化合物的制备(Braga, D., Chemical Review, 92(1992)633-665; Zhu, M., Li, Y. R., Luo, J. and Zhou X. G, Chinese Science Bulletin, 48(2003)2041-2043; CN1068811A)。该方法目前被逐步应用于无机材料的制备过程。其中CN03131933.5公开了一种低热固相反应制备锂锰氧化物的方法; CN200510011676.1公开了一种采用低热固相反应制备层状锂钴镍锰氧化物材料的方法; CN200510086505.5则公开了利用低热固相反应制备锂镍锰氧化物材料的方法。但对于 LiFePO_4 类材料,目前尚未有关于采用低热固相反应方法进行制备的文献报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种新的含碳元素的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 化合物 ($\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$) 及含有该化合物的锂离子二次电池正极材料。

[0007] 本发明再一目的是提供上述 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的简单易行、便于大规模生产的制备方法。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供了一种新的化合物:含碳元素的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$), M为Mn、Co、Ni、Al或V, $0 \leq x \leq 1$ 。

[0009] C通过弱的相互作用力、化学键键连和/或碳掺杂与 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 相连,并且优选 $0 < x < 0.2$ 。

[0010] 本发明还提供了含有上述化合物的锂离子二次电池正极材料。

[0011] 本发明进一步提供了制备上述 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的方法,所述方法为低热固相反应法,所述方法包括:

[0012] 前驱物的制备：

[0013] a、将有机酸的铁盐或亚铁盐、锂源化合物、草酸、磷酸盐以及 M 元素的氧化物或醋酸盐按照 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{M} : \text{PO}_4 = a : 1-x : 1 : x : 1$ 的比例并加入有机物一起混合均匀,其中 $1 < a < 1.1$ ；

[0014] b、于 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的温度条件下进行低热固相反应 $3 \sim 6\text{h}$ 得到前驱物；

[0015] 化合物的制备：

[0016] c、于 $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 及惰性气氛下烧结 $5 \sim 14$ 小时得到终产物。

[0017] 步骤 a 中：

[0018] 所述有机酸的铁盐或亚铁盐优选为柠檬酸或草酸的铁盐或亚铁盐；

[0019] 所述锂源化合物优选为 Li 的碳酸盐或氢氧化物；

[0020] 所述磷酸盐优选为磷酸二氢铵、磷酸氢铵或磷酸铵；

[0021] 所述有机物包括聚乙烯、糊精、蔗糖、葡萄糖、淀粉以及酚醛树脂中的至少一种；

[0022] 有机物的加入量为理论生成 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 的重量的 $8\% \sim 35\%$ 。

[0023] 在本发明优选的实施方式中,所述步骤 b 进一步包括,低热固相反应之前,在步骤 a 混合均匀的产物中加入适量去离子水,并且在低热固相反应之后进行烘干。

[0024] 步骤 c 中,所述惰性气氛优选为氮气或氩气气氛。

[0025] 由于采用了以上技术方案,使本发明具备的有益效果在于：

[0026] 本发明的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物具有优异的电化学性能,具有较高的电子电导率,其作为锂离子二次电池正极材料应用时,具有较高的比容量及循环效率。

[0027] 本发明采用低热固相反应法制备 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物,相对于传统固相法,该方法无需进行前期长时间研磨,同时在材料的制备过程中具有较低的灼烧温度和较短的反应时间。该方法过程简单,合成温度较低,所用材料价格低廉,便于大规模生产。

附图说明

[0028] 图 1 为实施例 1 中所制备的 LiFePO_4/C 化合物的 XRD 谱图；

[0029] 图 2 为实施例 2 中所制备的 LiFePO_4/C 化合物的 XRD 谱图；

[0030] 图 3 为实施例 3 中所制备的 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的 XRD 谱图；

[0031] 图 4 为实施例 4 中所制备的 $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的 XRD 谱图；

[0032] 图 5 为实施例 5 中所制备的 $\text{LiFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的 XRD 谱图；

[0033] 图 6 为实施例 6 中所制备的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的 XRD 谱图；

[0034] 图 7 为实施例 7 中所制备的 $\text{LiFe}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的 XRD 谱图；

[0035] 图 8 为实施例 1 和 2 中所制备的 LiFePO_4/C 化合物的首次充放电曲线；

[0036] 图 9 为实施例 3、4、5 中分别制备的 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物、 $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物及 $\text{LiFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的首次充放电曲线；

[0037] 图 10 为实施例 6 所制备的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的首次充放电曲线；

[0038] 图 11 为实施例 7 所制备的 $\text{LiFe}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的首次充放电曲线。

具体实施方式

[0039] 在 LiFePO_4 结构中,Fe 与 Li 分别构成 FeO_6 以及 LiO_6 八面体,P 则形成 PO_4 四面体。

相邻的 FeO_6 八面体通过共用一个 O 原子在 bc 面上形成了一个 Z 字结构的 FeO_6 层。在充放电过程中, Li^+ 离子可以可逆嵌脱, 对应于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的互相转换, 平台电压为 3.50V, 且平台比较平稳。由于 P-O 键的键能很大, PO_4 四面体在脱嵌锂过程中为惰性可以起到结构支撑作用从而非常稳定。同时, 也正是由于相邻的 FeO_6 八面体通过共顶点连接, 在一定程度上阻碍了 Li^+ 离子的自由扩散, 最终导致了较低的电导率 (Thackeray, M., Lithium-ion batteries: An unexpected conductor. Nat Mater 2002, 1, (2), 81-82.), 为了从根本上解决材料的较低的电导率, 我们合成出了 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料, 在该材料中 M 是二价或三价阳离子, 且半径要小于 Fe^{2+} , 在该化合物中由其形成的 MO_6 八面体将会占据相对较小的空间从而有利于 Li^+ 离子的自由扩散, 因此可以从根本上提高 LiFePO_4 材料的电导率, 改善材料的电化学性能。

[0040] 本发明的新化合物 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 中, M 为 Mn、Co、Ni、Al 或 V, $0 \leq x \leq 1$, 优选 $0 < x < 0.2$ 。该化合物中 C 原子与 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 化合物之间主要通过弱的相互作用力和化学键键连, 同时也会存在少许的碳掺杂, 这样就使得 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 复合物具有相对传统 LiFePO_4 化合物更为优异的导电性, 从而使得材料更适用于锂离子常规电池及动力电池领域。

[0041] 本发明的新化合物 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 具备优异的电化学性能, 可作为锂离子电池的正极材料, 并具有较高的比容量及循环效率。

[0042] 本发明新化合物 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 的制备方法, 是采用有别于传统高温固相法的低热固相反应。相对于传统固相法, 本发明的方法无需进行前期长时间研磨, 同时在材料的制备过程中具有较低的灼烧温度和较短的反应时间。该方法过程简单, 合成温度较低, 所用材料价格低廉, 便于大规模生产。

[0043] 本发明的制备方法主要包括制备前驱物以及由前驱物制备本发明的化合物。

[0044] 在前驱物的制备过程中, 包括将有机酸的铁盐或亚铁盐、锂源化合物、草酸、磷酸盐以及 M 元素 (M 为 Mn、Co、Ni、Al 或 V) 的氧化物或醋酸盐按照 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{M} : \text{PO}_4 = a : 1-x : 1 : x : 1$ 的比例并加入适当比例的有机物一起混合均匀, 其中必须保证 Li 元素过量, 即 $1 < a < 1.1$, 反应过程中 Li 元素用量在该范围内变化时对结果影响不大。在制备过程中, 常选用 $a = 1.05$; 然后于 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的温度条件下进行低热固相反应 3 ~ 6h 得到前驱物。

[0045] 在前驱物的制备过程中, 有机酸的铁盐或亚铁盐优选为柠檬酸或草酸的铁盐或亚铁盐, 更优选使用柠檬酸铁 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); 锂源化合物优选为 Li 的碳酸盐或氢氧化物, 更优选使用 LiOH ; 磷酸盐优选为磷酸二氢铵、磷酸氢铵或磷酸铵, 更优选使用磷酸二氢铵; 有机物的加入量为理论生成 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 重量的 8% ~ 35%, 并通常使用简单有机物, 只需满足在惰性环境中可以分解出有机碳的简单有机物均适用于本发明, 比如可选用聚乙烯、糊精、蔗糖、葡萄糖、淀粉以及酚醛树脂中的至少一种。在 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的温度条件下进行低热固相反应之前, 优选在混合物中加入适量去离子水。加入适量的去离子水的目的是给体系提供一个较为潮湿的反应环境, 从而有利于材料的制备。“适量”具体指能够观察到固体颗粒表面有少许潮湿即可, 在此基础上去离子水的准确用量没有特殊限制。在加入去离子水进行低热固相反应后进一步烘干即得到本发明化合物的前驱物。

[0046] 将制备好的前驱物在 $550^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 及惰性气氛下烧结 5 ~ 14 小时即可得到最终产物 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物。其中, 惰性气氛优选为氮气或氩气气氛。

[0047] 下面通过具体实施例结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0048] 实施例 1

[0049] 以 $\text{Fe} : \text{Li} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{PO}_4 = 1 : 1.05 : 1 : 1$ 的比例分别称取柠檬酸铁、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合均匀后,再加入适当比例的蔗糖,蔗糖的用量为理论生成 LiFePO_4 的质量的 10%。然后向这些混合均匀的产物中加入适量的去离子水并使固体颗粒表面有少许潮湿,于 100°C 反应 4h 后烘干得到前驱物,将制备好的前驱物在 650°C 于氩气气氛下烧结 8 小时则可以得到最终产物 LiFePO_4/C 化合物。

[0050] 实施例 2

[0051] 以 $\text{Fe} : \text{Li} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{PO}_4 = 1 : 1.05 : 1 : 1$ 的比例分别称取柠檬酸铁、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合均匀后,再加入适当比例的葡萄糖,葡萄糖的用量为理论生成 LiFePO_4 的质量的 10%。然后向这些混合均匀的产物中加入适量的去离子水,于 60°C 反应 6 小时后烘干得到前驱物,将制备好的前驱物在 750°C 于氮气气氛下烧结 6 小时则可以得到最终产物 LiFePO_4/C 化合物。

[0052] 实施例 3

[0053] 以 $\text{Fe} : \text{Li} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Ni} : \text{PO}_4 = 0.99 : 1.05 : 1 : 0.01 : 1$ 的比例分别称取柠檬酸铁、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、醋酸镍以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合均匀后,再加入适当比例的蔗糖,蔗糖的用量为理论生成 LiFePO_4 的质量的 30%。然后向这些混合均匀的产物中加入适量的去离子水,于 120°C 反应 3h 后烘干得到前驱物,将制备好的前驱物在 550°C 于氩气气氛下烧结 12 小时则可以得到最终产物 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物。

[0054] 实施例 4

[0055] 以 $\text{Fe} : \text{Li} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Ni} : \text{PO}_4 = 0.97 : 1.05 : 1 : 0.03 : 1$ 的比例分别称取柠檬酸铁、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、氧化亚镍以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合均匀后,再加入适当比例的葡萄糖,葡萄糖的用量为理论生成 LiFePO_4 的质量的 20%。然后向这些混合均匀的产物中加入适量的去离子水,于 80°C 反应 5h 后烘干得到前驱物,将制备好的前驱物在 650°C 烧结 8 小时则可以得到最终产物 $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物。

[0056] 实施例 5

[0057] 以 $\text{Fe} : \text{Li} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Co} : \text{PO}_4 = 0.89 : 1.05 : 1 : 0.11 : 1$ 的比例分别称取柠檬酸铁、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、醋酸钴以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合均匀后,再加入适当比例的葡萄糖,葡萄糖的用量为理论生成 LiFePO_4 的质量的 20%。然后向这些混合均匀的产物中加入适量的去离子水,于 80°C 反应 5h 后烘干得到前驱物,将制备好的前驱物在 650°C 烧结 8 小时则可以得到最终产物 $\text{LiFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物。

[0058] 实施例 6

[0059] 以 $\text{Fe} : \text{Li} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Al} : \text{PO}_4 = 0.95 : 1.05 : 1 : 0.05 : 1$ 的比例分别称取柠檬酸铁、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Al_2O_3 以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合均匀后,再加入适当比例的葡萄糖,葡萄糖的用量为理论生成 LiFePO_4 的质量的 20%。然后向这些混合均匀的产物中加入适量的去离子水,于 80°C 反应 5h 后烘干得到前驱物,将制备好的前驱物在 650°C 烧结 8 小时则可以得到最终产物 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物。

[0060] 实施例 7

[0061] 以 $\text{Fe} : \text{Li} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{V} : \text{PO}_4 = 0.85 : 1.05 : 1 : 0.15 : 1$ 的比例分别称取

柠檬酸铁、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、五氧化二钒以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合均匀后,再加入适当比例的葡萄糖,葡萄糖的用量为理论生成 LiFePO_4 的质量的 20%。然后向这些混合均匀的产物中加入适量的去离子水,于 80°C 反应 5h 后烘干得到前驱物,将制备好的前驱物在 650°C 烧结 8 小时则可以得到最终产物 $\text{LiFe}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物。

[0062] 实验例

[0063] 实施例 1、2、3、4、5、6、7 各自所得 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物的 XRD 谱线分别如图 1-图 7 所示。X 射线衍射结果表明采用该方法制备的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物具有很高的纯度,没有其他杂质峰的出现,因此可以用作锂离子二次电池正极材料。

[0064] 将这些材料的 X 射线衍射结果通过粉晶计算软件——Winplot 计算可以得到这些材料的晶胞参数,晶胞参数结果如表 -1 所示,从结果中可以看出实施例 1 和 2 中制备的 LiFePO_4/C 具有相近的晶胞参数。分别为 293.07 \AA^3 和 293.06 \AA^3 ,而通过实施例 3、4 及 5 分别制备的 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 及 $\text{LiFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{PO}_4/\text{C}$ 的化合物同样具有相近的晶胞参数,分别为 292.55、292.81 和 292.72 \AA^3 ,不过要比纯的 LiFePO_4/C 的晶胞参数小,其主要原因是由于较小的离子半径的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 离子分别占据了 Fe^{2+} 应该在 LiFePO_4 晶胞中的位置,从而导致了实施例 3、4 和 5 的晶胞体积要小于实施例 1 和 2 所制备的化合物的晶胞体积,相比而言,实施例 6 和 7 制备出来的 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 和 $\text{LiFe}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料具备更小的晶胞体积,主要原因是由于在这两类复合材料中分别引入了晶胞体积更小的三价阳离子 Al^{3+} 和 V^{3+} 离子,且掺杂量相对较多。

[0065] 表 -17 种材料的 XRD 晶胞计算结果

[0066]

名称	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å) ³
实施例 1	10.355(1)	6.020(7)	4.701(4)	293.07
实施例 2	10.356(2)	6.019 (9)	4.702(6)	293.06
实施例 3	10.343(1)	6.015(1)	4.703(6)	292.55
实施例 4	10.346(7)	6.018(6)	4.703(5)	292.81
实施例 5	10.344(2)	6.017(3)	4.704(4)	292.72
实施例 6	10.328(1)	6.005(6)	4.693(4)	291.06
实施例 7	10.342(1)	6.015(0)	4.703(5)	291.55

[0067] 采用本发明方法所得 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 制作电池正极浆料的过程与现有技术中电池正极浆料过程相同。

[0068] 将实施例 1 所得 LiFePO_4/C 和 Super P、PVDF 按照 80 : 15 : 5 (质量比) 的比例配制正极浆料,用强力搅拌机混合均匀后,在小型拉浆机上拉浆,极片使用铝箔 (厚度 $16 \mu\text{m}$),拉浆面密度为 $8\text{--}9\text{mg}/\text{cm}^2$ 。以金属 Li 作为对电极,EC、EMC、DMC 按照体积比 1 : 1 : 1 溶于 $1\text{mol}/\text{L}$ 的 LiPF_6 中制得电解液,在充满氩气保护且 H_2O 、 O_2 都小于 1ppm 的手套箱中组装成半电池。对半电池以 0.1C 进行恒电流充、放电循环实验,充电截至电压 3.8V,放电截至电压 2.0V。

[0069] 实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6 以及实施例 7 所得 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物也分别按照上述过程组装半电池,对半电池在上述同样的条件下进行恒电流充、放电循环实验。

[0070] 首圈充放电结果及首圈效率如表 -2 所示,可以看出

[0071] 表 -2 实施例 1-7 首圈放电比容量及首圈效率

[0072]

名称	放电比容量 mAh/g	首圈效率 (%)
实施例 1	126.4	90.2
实施例 2	129.0	91.6
实施例 3	144.1	96.0
实施例 4	140.3	94.9
实施例 5	142.3	95.3
实施例 6	152.3	97.1
实施例 7	148.1	95.6

[0073] 充、放电循环实验结果如图 8- 图 11 所示。

[0074] 图 8 中,实施例 1 所得材料的首次循环充电比容量 140.1mAh/g,放电比容量为 126.4mAh/g,首次充放电效率达到 90.2%;实施例 2 所得材料的首次循环充电比容量 140.9mAh/g,放电比容量为 129.0mAh/g,首次充放电效率达到 91.6%。两者较为接近。

[0075] 图 9 中,实施例 3 所得材料的首次循环充电比容量 150.1mAh/g,放电比容量为 144.1mAh/g,首次充放电效率达到 96.0%;实施例 4 所得材料的首次循环充电比容量 147.8mAh/g,放电比容量为 140.3mAh/g,首次充放电效率达到 94.9%;实施例 5 所得材料的首次循环充电比容量 149.3mAh/g,放电比容量为 142.3mAh/g,首次充放电效率达到 95.3%。

[0076] 图 10 中,实施例 6 所得材料的首次循环充电比容量 156.8mAh/g,放电比容量为 152.3mAh/g,首次充放电效率达到 97.1%;图 11 实施例 7 所得材料的首次循环充电比容量 155.0mAh/g,放电比容量为 148.1mAh/g,首次充放电效率达到 95.6%。

[0077] 从图 8、图 9、图 10 及图 11 可知,采用本发明方法所得的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 具有优异的充放电性能,同时,通过本方法制备 $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 以及 $\text{LiFe}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物要比未掺杂的 LiFePO_4/C 化合物具有更为优异的充放电性能,其主要原因可能是由于 $\text{LiFe}_{0.09}\text{Ni}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 以及 $\text{LiFe}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$ 化合物中有较小离子半径的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 以及 V^{3+} 离子的引入导致了原本是 FeO_6 八面体的体积变小,使得 Li^+ 离子具有更加大的扩散空间,从本质上提高了化合物的电子电导率从而具有优异的电化学性能。

[0078] 以上内容是结合具体的实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

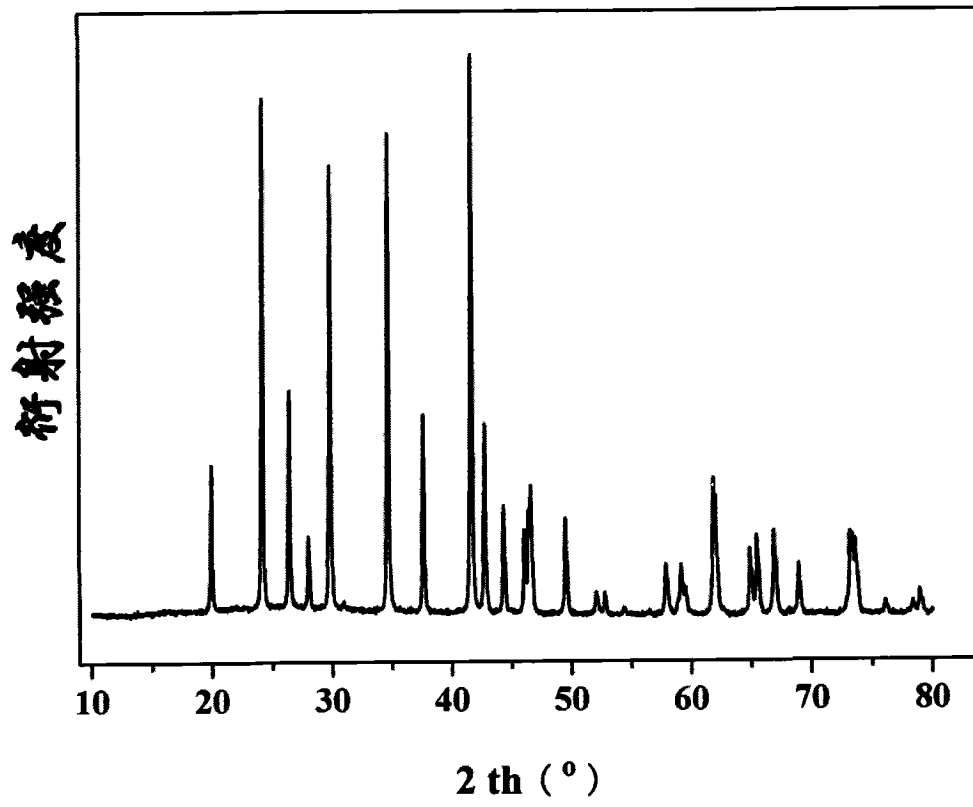


图 1

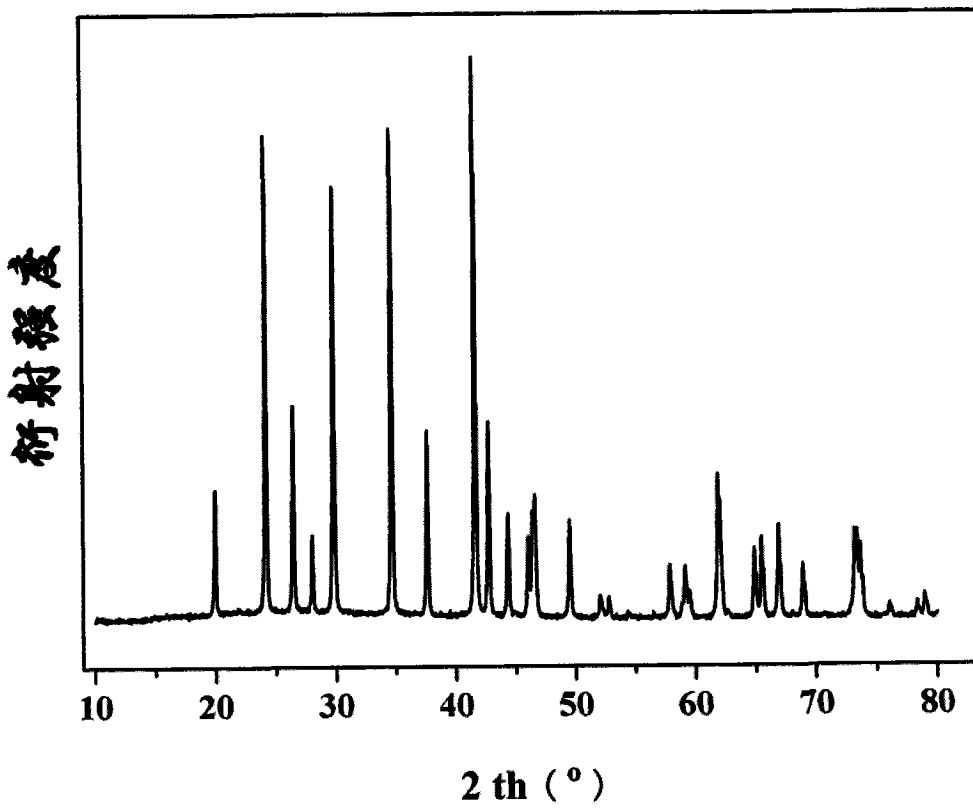


图 2

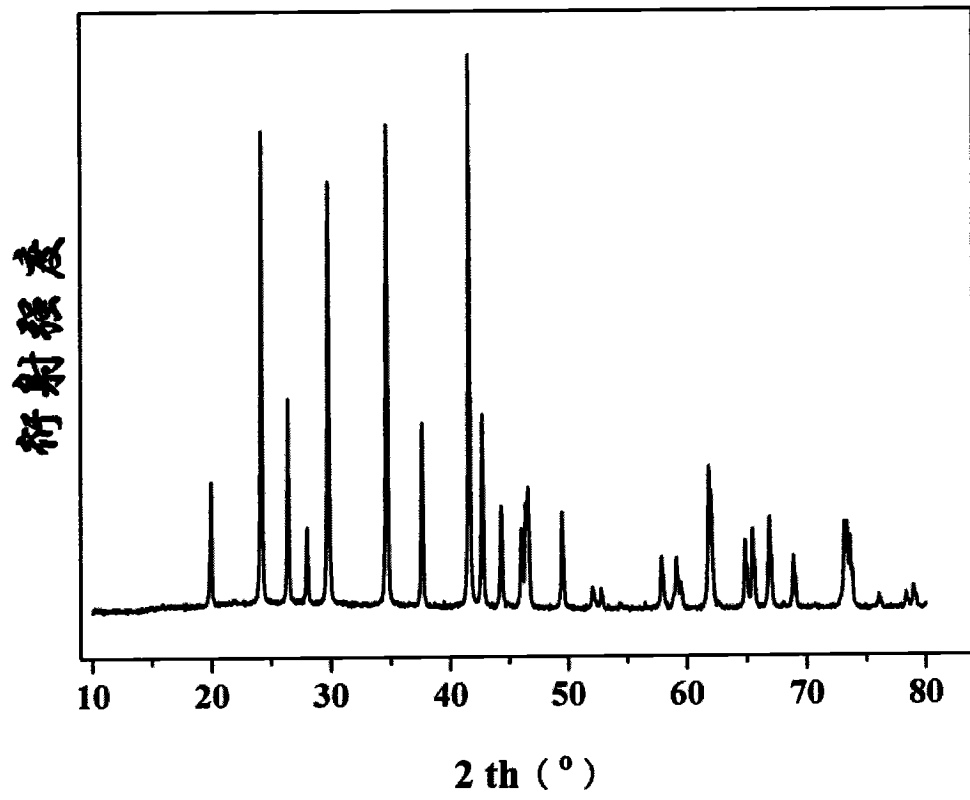


图 3

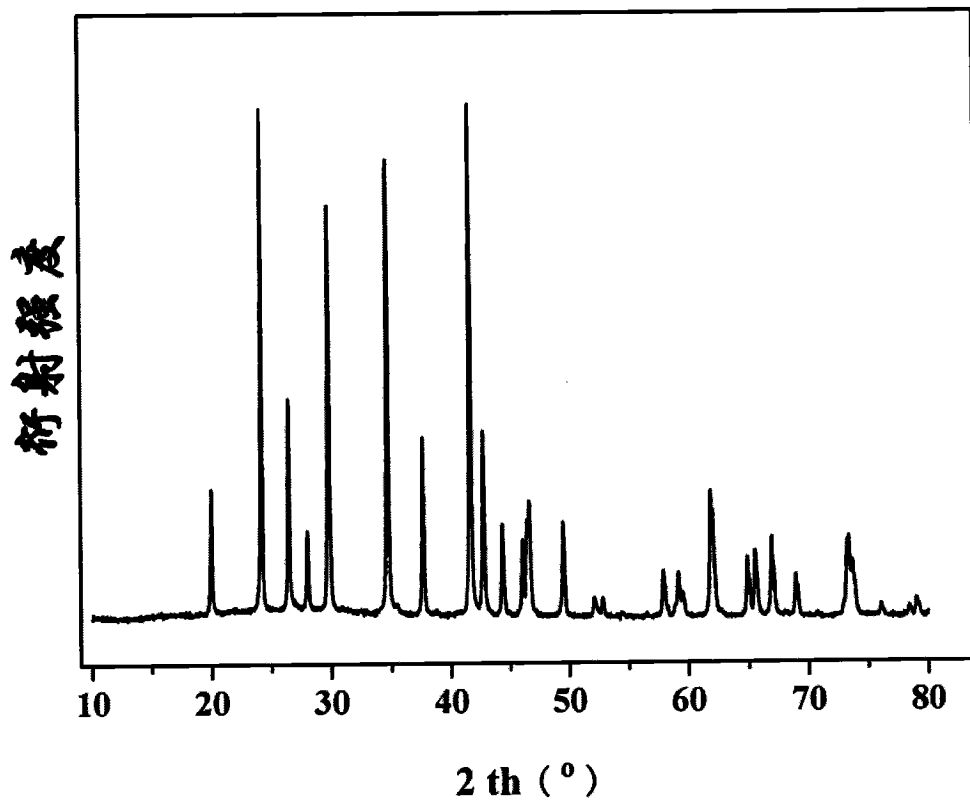


图 4

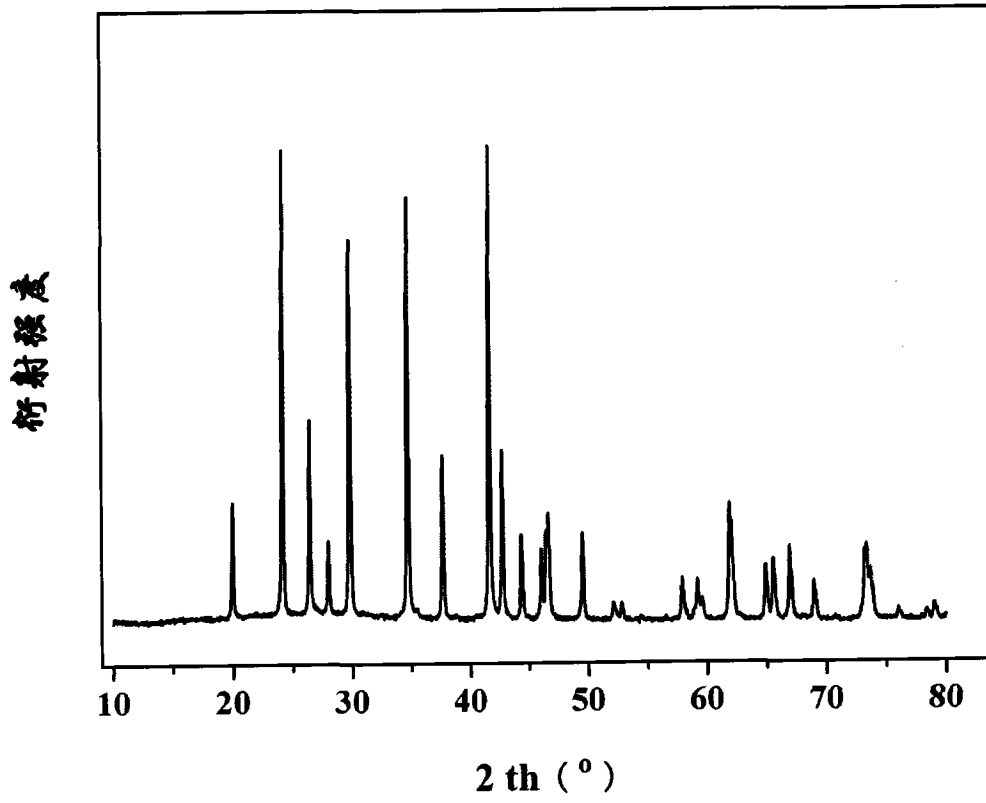


图 5

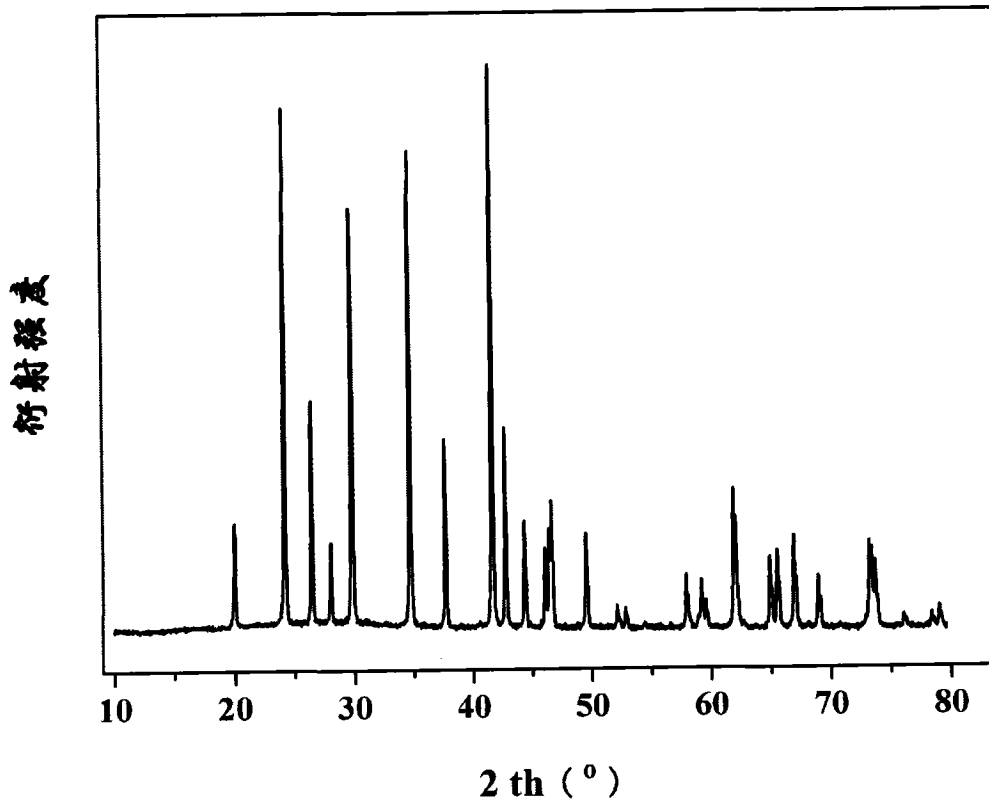


图 6

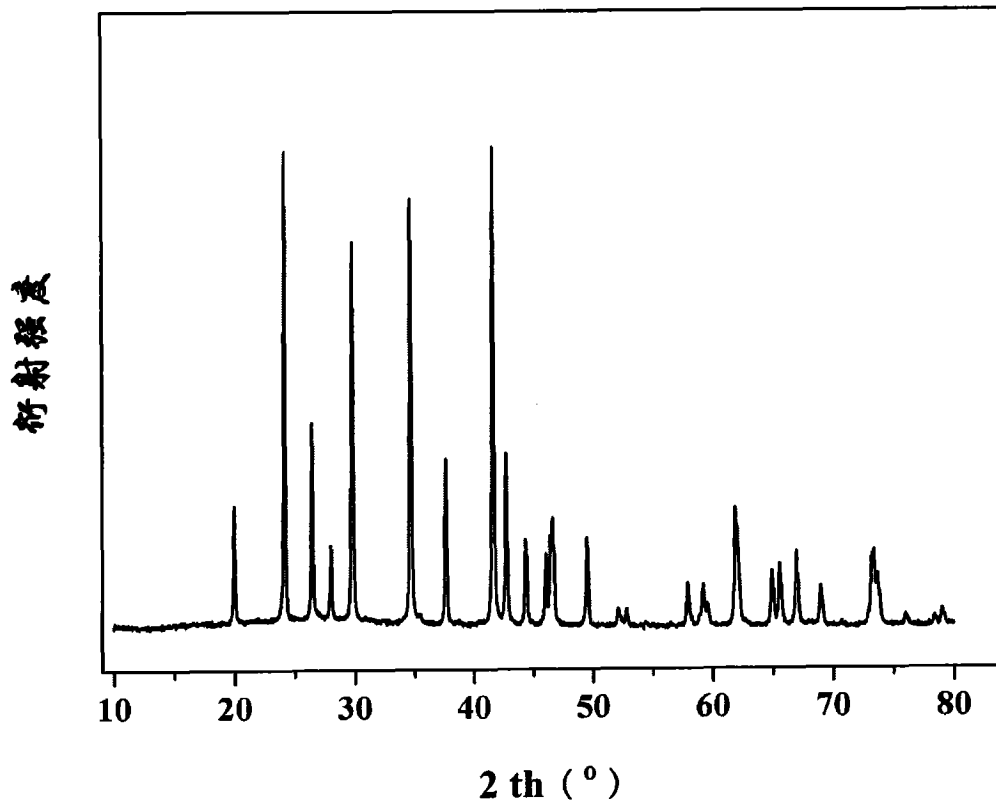


图 7

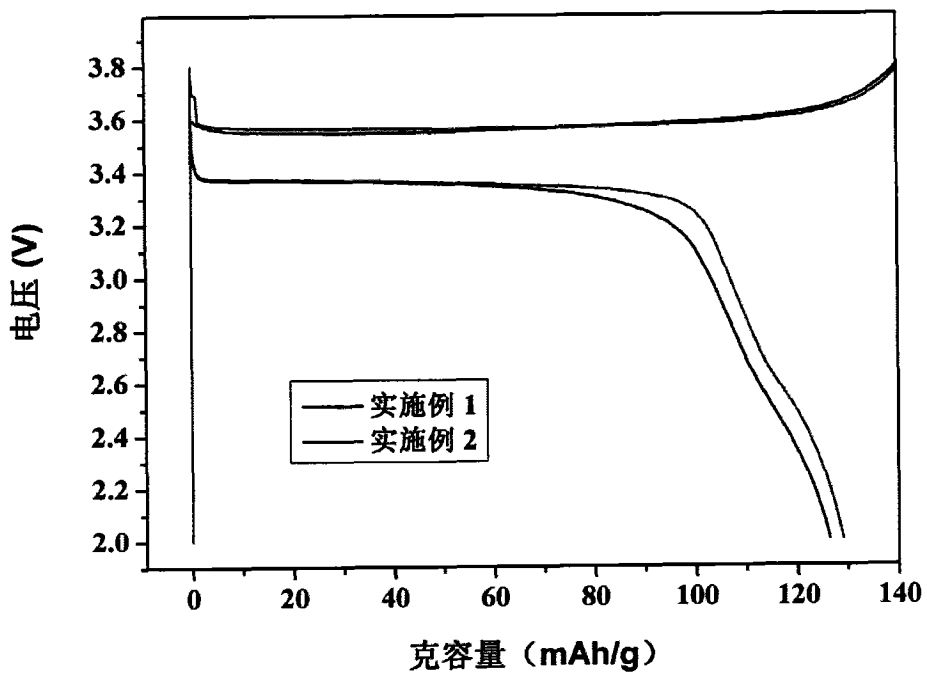


图 8

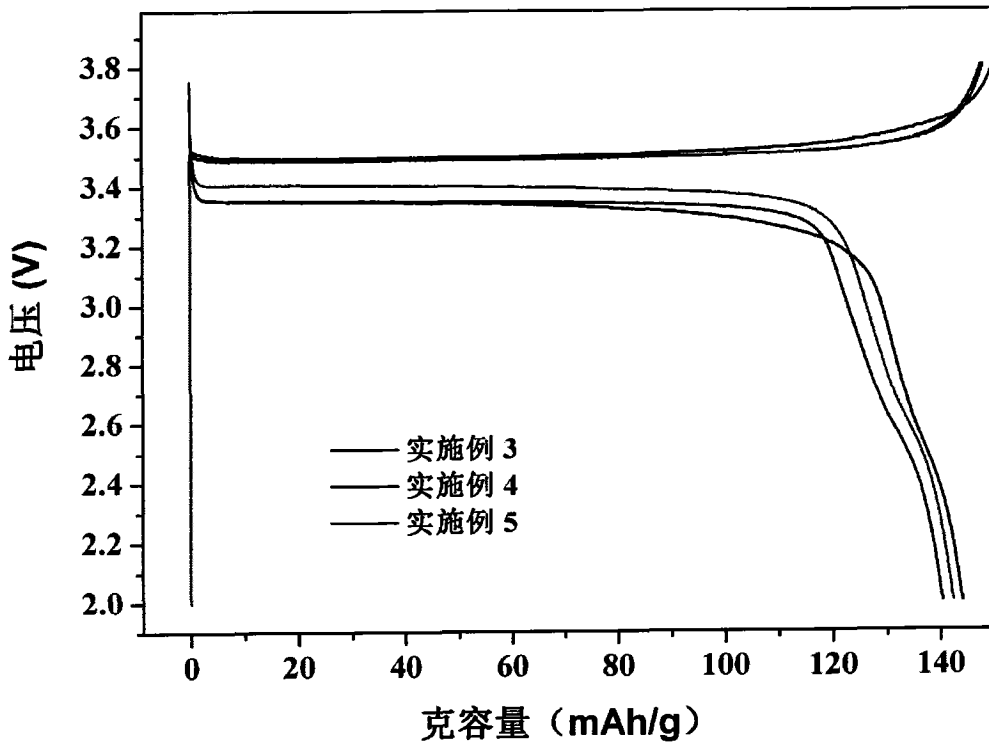


图 9

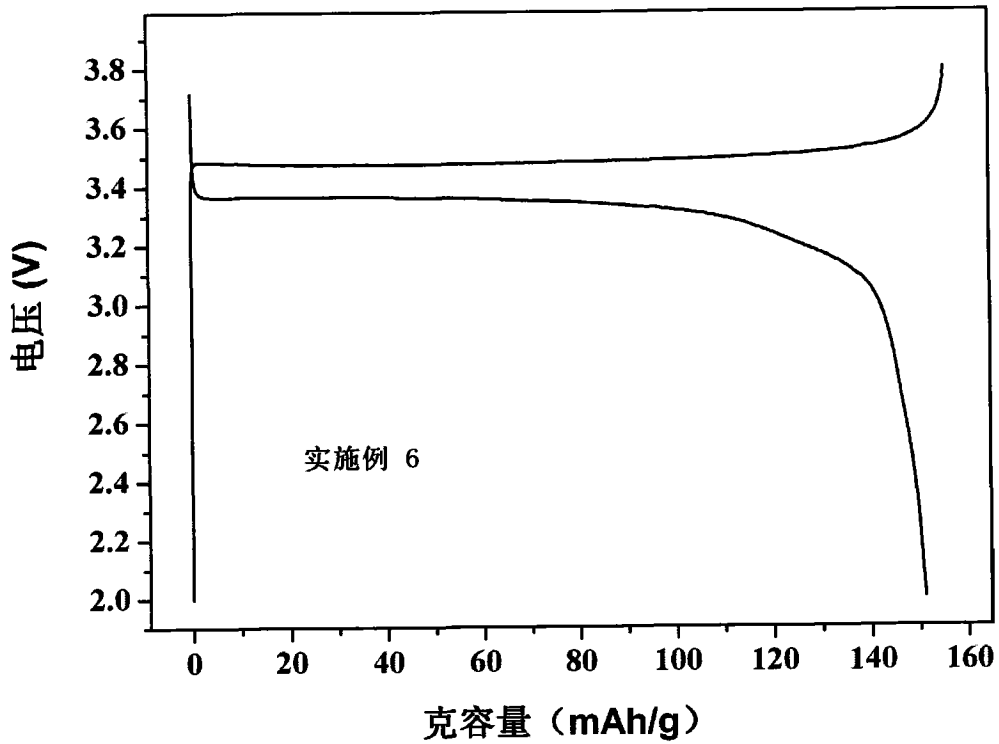


图 10

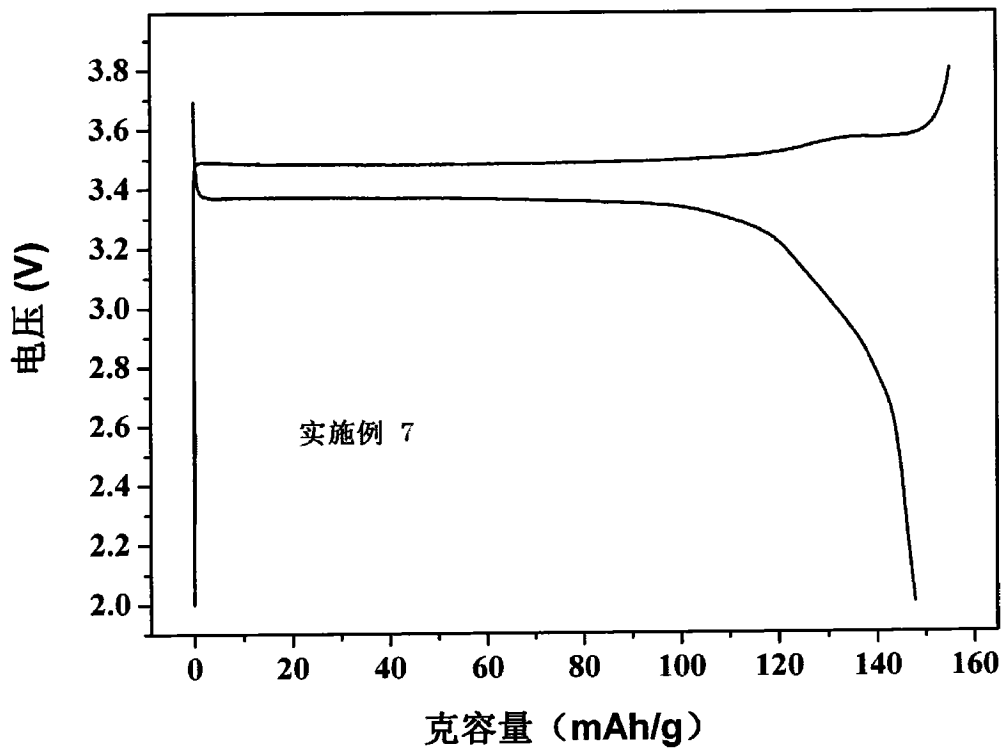


图 11