



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103682338 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201310719798.0

C01B 25/45(2006.01)

(22)申请日 2013.12.23

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102530906 A, 2012.07.04,

申请公布号 CN 103682338 A

CN 101630731 A, 2010.01.20,

(43)申请公布日 2014.03.26

CN 101630730 A, 2010.01.20,

(73)专利权人 向勇

CN 102013468 A, 2011.04.13,

地址 250013 山东省济南市高新区颖秀路
1237号707室

CN 101628714 A, 2010.01.20,

审查员 王振杰

(72)发明人 向勇 宋世湃 张庶 臧亮

张晓琨

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限

公司 37221

代理人 杨琪

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010.01)

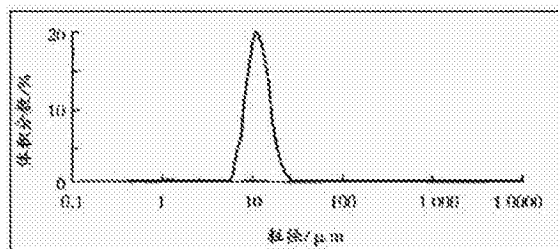
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种高导电性磷酸亚铁锂正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高导电性磷酸亚铁锂正极材料的制备方法,将柠檬酸铁、柠檬酸锌和柠檬酸在去离子水中完全溶解,溶解温度控制在50~70℃,同时将磷酸二氢铵和氢氧化锂一起在去离子水中完全溶解得到LiH₂PO₄溶液,混合均匀后倒入高压反应釜中,在180~200℃恒温加热6~8h。本发明所述的通过水热法合成磷酸亚铁锂(LiFePO₄),所合成的磷酸亚铁锂(LiFePO₄)兼具颗粒粒径较小和粒径均一性好的优点。反应温度低、能耗少。



1. 一种高导电性磷酸亚铁锂正极材料的制备方法,其特征是,包括步骤如下:

(1)按化学计量比分别称量1mol 的氢氧化锂(LiOH)、0.975mol 的柠檬酸铁($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、1mol 的磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、0.0083mol 的柠檬酸锌($\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)以及2mol 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$);

(2)先将0.975mol 的柠檬酸铁($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、0.0083mol 的柠檬酸锌($\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和2mol 柠檬酸在2L去离子水中完全溶解,溶解温度控制60℃,同时将1mol 的磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和1mol 氢氧化锂(LiOH)一起在4L去离子水中完全溶解得到 LiH_2PO_4 溶液;

(3)待完全溶解后将两个溶液混合,使用磁力搅拌器进行搅拌使其混合均匀,将混合溶液倒入高压反应釜中,在180℃恒温加热6h;

(4)反应完成后待反应釜自然冷却至室温,将其中沉淀产物移入离心管中,用去离子水反复进行离心分离提纯数次,将提纯后所得产物放入真空干燥箱,干燥处理完成后得到 $\text{LiFe}_{0.975}\text{Zn}_{0.025}\text{PO}_4$ 的化合物。

一种高导电性磷酸亚铁锂正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高导电性磷酸亚铁锂正极材料的制备方法,尤其涉及通过对磷酸亚铁锂(LiFePO₄)的掺杂改性方法,属于锂离子电池技术领域。

背景技术

[0002] 由于磷酸亚铁锂(LiFePO₄)原料来源广泛,价格相对低廉(约为钴酸锂的1/5),对环境友好,安全性能突出,理论比容量高(约170mAh/g),使得其在各种可移动电源领域,特别是汽车工业所需的大型动力电源领域有着极大的市场前景。但磷酸亚铁锂最主要的问题是电子导电性低,锂离子扩散速度慢。目前有文献报道通过碳或金属离子包覆来改善这一问题,例如Croce, F.; D Epifanio, A.; Hassoun, J.; Deptula, A.; Olczac, T.; Scrosati, B. *Electrochemical and solid-state letters*. 2002, 5: A47中,报道了分别在LiFePO₄中掺加1%的Cu和Ag,结果容量提高了约25mAh/g,然而,利用碳和金属粒子等导电物质分散或包覆的方法,主要是改变了粒子与粒子之间的导电性,而对LiFePO₄颗粒内部的导电性却影响甚微。当LiFePO₄颗粒的尺寸不是足够小时(>200nm),要得到大电流、高容量的充放电性能仍比较困难。因此,如何提高LiFePO₄颗粒内部的导电性,也就是提高LiFePO₄晶体的导电性仍是本领域的一个关键问题。目前,工业上磷酸亚铁锂(LiFePO₄)的合成多采用固相合成法,但是采用固相合成法合成的磷酸亚铁锂(LiFePO₄)存在着合成的材料粒径较大,物相不均匀等缺点。

[0003] 专利CN101315981A公开了一种锂离子电池用磷酸亚铁锂正极材料,以水热法制备的磷酸亚铁锂为前驱体,再将其与导电物质前驱物、金属离子盐均匀混合,最后在惰性气氛中焙烧,得到导电物质包覆、金属离子掺杂的磷酸亚铁锂正极材料。其前驱体分离干燥后与金属离子盐混合,为固相与固相混合,采用的方法是球磨,难以混合均匀。最后的反应需要在惰性气氛下进行,工艺控制难度大。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服上述不足,而提供一种高导电性磷酸亚铁锂正极材料的制备方法,所合成的磷酸亚铁锂(LiFePO₄)兼具颗粒粒径较小和粒径均一性好的优点。

[0005] 本发明所采取的技术方案为:

[0006] 一种高导电性磷酸亚铁锂正极材料的制备方法,包括步骤如下:

[0007] (1)按化学计量摩尔比为1:0.9~0.975:1:0.0083~0.034:2分别称量氢氧化锂(LiOH)、柠檬酸铁(FeC₆H₅O₇)、磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄)、柠檬酸锌(Zn₃(C₆H₅O₇)₂·2H₂O)以及柠檬酸(C₆H₈O₇);

[0008] (2)将柠檬酸铁、柠檬酸锌和柠檬酸在去离子水中完全溶解,溶解温度控制在50~70℃,同时将磷酸二氢铵和氢氧化锂一起在去离子水中完全溶解得到LiH₂PO₄溶液;

[0009] (3)待完全溶解后将两个溶液混合,使用磁力搅拌器进行搅拌使其混合均匀,然后倒入高压反应釜中,在180~200℃恒温加热6~8h;

[0010] (4)反应完成后待反应釜自然冷却至室温,将其中沉淀产物移入离心管中,用去离子水反复进行离心分离提纯数次,将提纯后所得产物放入真空干燥箱,干燥处理完成后得到 $\text{LiFe}_{0.975}\text{Zn}_{0.025}\text{PO}_4$ 的化合物。

[0011] 上述步骤(1)中柠檬酸铁溶液浓度范围为 $0.01\sim 1\text{mol/L}$ 、柠檬酸锌溶液浓度为 $0.001\sim 0.0045\text{mol/L}$ 和柠檬酸溶液浓度范围为 $0.01\sim 1\text{mol/L}$ 。

[0012] LiH_2PO_4 溶液的浓度范围为 $1\sim 12\text{mol/L}$ 。

[0013] 上述步骤(4)中干燥处理的条件为 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 下干燥 $4\sim 24$ 小时。

[0014] 本发明所述的通过水热法合成磷酸亚铁锂(LiFePO_4),所合成的磷酸亚铁锂(LiFePO_4)兼具颗粒粒径较小和粒径均一性好的优点。水热法合成 $\text{LiZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 的流程图如附图1。在磷酸亚铁锂(LiFePO_4)材料体系中,用锌(Zn)离子取代铁(Fe)离子位,生成 $\text{LiZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$,金属掺杂后其电子导电性具有很大的提高。

[0015] 本发明的有益效果如下:

[0016] 在磷酸亚铁锂(LiFePO_4)材料体系中,用锌(Zn)离子取代铁(Fe)离子位,生成 $\text{LiZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$,金属掺杂后其电子导电性具有很大的提高。本发明所述的通过水热法合成磷酸亚铁锂(LiFePO_4),所合成的磷酸亚铁锂(LiFePO_4)兼具颗粒粒径较小和粒径均一性好的优点。反应温度低、能耗少。反应不需要惰性气氛保护。

附图说明

[0017] 图1是水热法合成 $\text{LiZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 的流程图。

[0018] 图2是样品粒径分布图

具体实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明。

[0020] 实施例1

[0021] (1)按化学计量比分别称量 1mol 的氢氧化锂(LiOH)、 0.975mol 的柠檬酸铁($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、 1mol 的磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、 0.0083mol 的柠檬酸锌($\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)以及 2mol 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)。

[0022] (2)先将 0.975mol 的柠檬酸铁($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、 0.0083mol 的柠檬酸锌($\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 2mol 柠檬酸在足够量的去离子水(约 2L)中完全溶解,溶解温度控制 60°C 。同时将 1mol 的磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和 1mol 氢氧化锂(LiOH)一起在足够量的去离子水(约 4L)中完全溶解得到 LiH_2PO_4 溶液。

[0023] (3)待完全溶解后将两个溶液混合,使用磁力搅拌器进行搅拌使其混合均匀,将混合溶液倒入高压反应釜中,在 180°C 恒温加热 6h 。

[0024] (4)反应完成后待反应釜自然冷却至室温,将其中沉淀产物移入离心管中,用去离子水反复进行离心分离提纯数次,将提纯后所得产物进行放入真空干燥箱,干燥处理完成后得到 $\text{LiFe}_{0.975}\text{Zn}_{0.025}\text{PO}_4$ 的化合物。制得样品粒径分布图如图2。

[0025] 实施例2

[0026] (1)按化学计量比分别称量 1mol 的氢氧化锂(LiOH)、 0.95mol 的柠檬酸铁($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、 1mol 的磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、 0.0167mol 的柠檬酸锌($\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)以及

2mol柠檬酸($C_6H_8O_7$)。

[0027] (2)先将0.95mol的柠檬酸铁($FeC_6H_5O_7$)、0.0167mol的柠檬酸锌($Zn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 2H_2O$)和2mol柠檬酸在足够量的去离子水中完全溶解,溶解温度控制 $60^\circ C$ 。同时将1mol的磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和1mol氢氧化锂($LiOH$)一起在足够量的去离子水中完全溶解得到 LiH_2PO_4 溶液。

[0028] (3)待完全溶解后将两个溶液混合,使用磁力搅拌器进行搅拌使其混合均匀,将混合溶液倒入高压反应釜中,在 $190^\circ C$ 恒温加热7h。

[0029] (4)反应完成后待反应釜自然冷却至室温,将其中沉淀产物移入离心管中,用去离子水反复进行离心分离提纯数次,将提纯后所得产物进行放入真空干燥箱,干燥处理完成后得到 $LiFe_{0.95}Zn_{0.05}PO_4$ 的化合物。

[0030] 实施例3

[0031] (1)按化学计量比分别称量1mol的氢氧化锂($LiOH$)、0.9mol的柠檬酸铁($FeC_6H_5O_7$)、1mol的磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)、0.034mol的柠檬酸锌($Zn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 2H_2O$)以及2mol柠檬酸($C_6H_8O_7$)。

[0032] (2)先将0.9mol的柠檬酸铁($FeC_6H_5O_7$)、0.034mol的柠檬酸锌($Zn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 2H_2O$)和2mol柠檬酸在足够量的去离子水中完全溶解,溶解温度控制 $70^\circ C$ 。同时将1mol的磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和1mol氢氧化锂($LiOH$)一起在足够量的去离子水中完全溶解得到 LiH_2PO_4 溶液。

[0033] (3)待完全溶解后将两个溶液混合,使用磁力搅拌器进行搅拌使其混合均匀,将混合溶液倒入高压反应釜中,在 $200^\circ C$ 恒温加热8h。

[0034] (4)反应完成后待反应釜自然冷却至室温,将其中沉淀产物移入离心管中,用去离子水反复进行离心分离提纯数次,将提纯后所得产物进行放入真空干燥箱,干燥处理完成后得到 $LiFe_{0.9}Zn_{0.1}PO_4$ 的化合物。

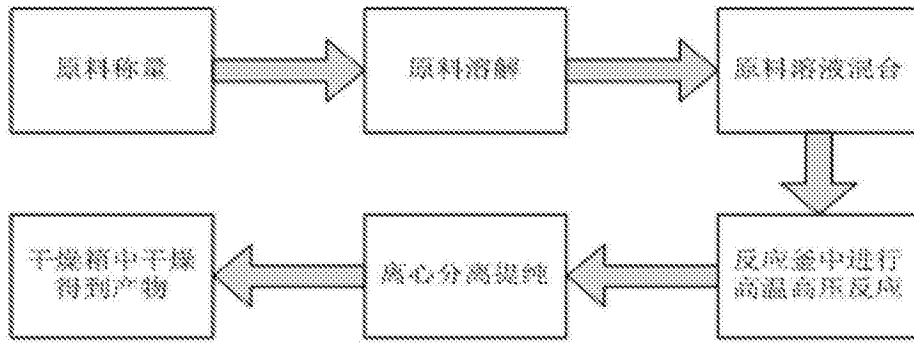


图1

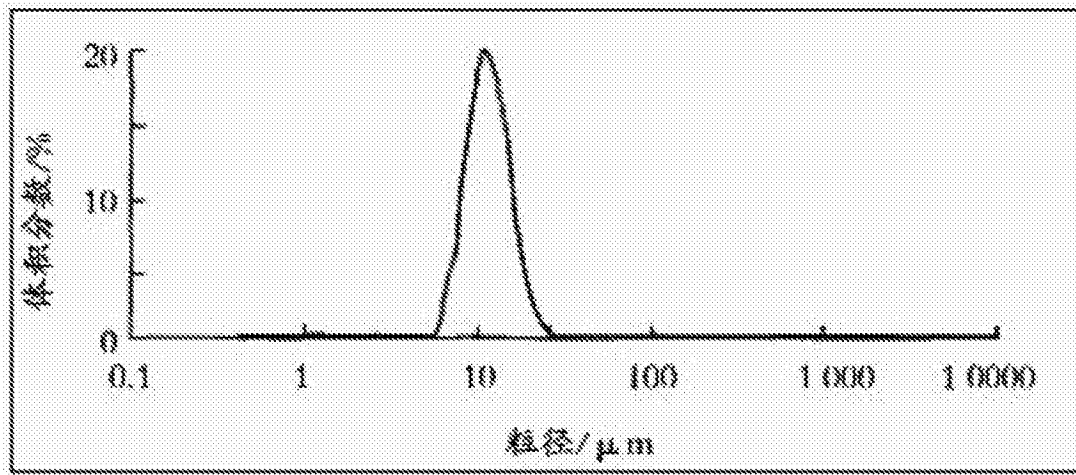


图2