



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102013468 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 200910190106. 1

(22) 申请日 2009. 09. 07

(71) 申请人 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区留仙大道众冠大厦 602 室

(72) 发明人 岳敏 王思敏 梁奇 贺雪琴

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006. 01)

H01M 4/58 (2006. 01)

H01M 4/62 (2006. 01)

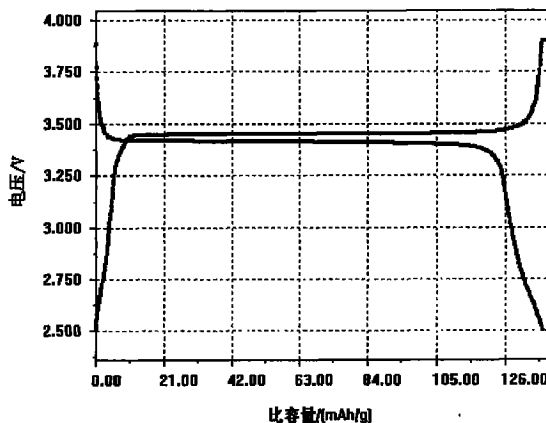
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法

(57) 摘要

一种高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法,其步骤为:首先,将锂源化合物、铁源化合物及磷源化合物在去离子水中混合;添加有机碳源和掺杂物并混合均匀;然后,将混合均匀的混合物置于温度为 80-350℃、压强为 1-16.5MPa、搅拌速度为 50-500r/min 的密闭反应器中反应,将反应后的物质干燥;最后,在保护气氛下烧结,以 1-20℃/min 速率升温,在温度下恒温烧结 1.1-9h;以 2-9℃/min 降温,制备得到磷酸铁锂材料。利用本发明的方法,能够获得粒度均匀、细小、表面包覆均匀薄层的碳、导电性能好、电化学性能好的磷酸铁锂正极材料。



1. 一种高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法，其步骤为：

1) 将锂源化合物、铁源化合物及磷源化合物按摩尔比 1.5-4 : 1.1-1.5 : 1.1-1.5 的比例在去离子水中混合；

2) 添加有机碳源和掺杂物并混合均匀，掺杂物的含量为 0.01-10%；

3) 将混合均匀的混合物置于温度为 80-350℃、压强为 1-16.5MPa、搅拌速度为 50-500r/min 的密闭反应器中反应 0.1-9h；

4) 将反应后的物质干燥；

5) 在还原性保护气氛下烧结，以 1-20℃ /min 速率升温，在温度 560-740℃ 恒温烧结 1.1-9h；

6) 以 2-9℃ /min 降温，制备得到磷酸铁锂材料。

2. 根据权利要求 1 所述的高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法，其特征在于：所述的锂源化合物为氧化锂、氢氧化锂、磷酸锂、碳酸锂、硝酸锂、磷酸二氢锂、甲酸锂、醋酸锂的一种或几种混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法，其特征在于：所述的铁源化合物为铁、磷酸铁、硫酸亚铁、三氧化二铁、氧化亚铁、四氧化三铁、硫酸亚铁铵、硫酸亚铁、磷酸亚铁、磷酸亚铁铵、柠檬酸亚铁、氯化亚铁中的一种或几种混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法，其特征在于：所述的磷源化合物为五氧化二磷、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸二氢锂、磷酸氢二铵、磷酸亚铁铵、磷酸氢铵盐中的一种或几种混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法，其特征在于：所述的有机碳源为蔗糖、葡萄糖、聚乙二醇、聚乙烯醇或淀粉中的一种或几种混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法，其特征在于：所述的掺杂物为锰、钴、钒、镍、铝、镁、钙、锌单质或化合物中的一种或几种混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法，其特征在于：所述的还原性保护气氛为氮气、氩气、氢气、一氧化碳或者他们的混合气体混合物。

## 一种高导电性磷酸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铁锂正极材料的制备方法，特别是用在二次锂离子电池中的橄榄石型磷酸铁锂正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着电池行业的迅速发展，为了解决电池的使用寿命、能量密度、自放电或者质量等诸多问题，出现了各种类型的电池。目前，由于锂电池具有能量密度高、使用寿命长、质量轻、自放电小等优点，现已经成为了通讯设备、笔记本电脑等便携式设备的首选电源，并且也开始应用到电动车、国防等中大型的设备中。

[0003] 目前，由于磷酸铁锂的原料丰富、成本低、安全以及循环性能优良，使用在锂离子电池的正极材料大部分为磷酸铁锂材料，为了尽快的实现磷酸铁锂的实用化，发挥磷酸铁锂的潜在性能，已经对磷酸铁锂正极材料的制备方法进行了大量的实验和研究。目前，磷酸铁锂正极材料的制备方法主要有高温固相法、液相反应法、溶胶凝胶法及机械球磨法等。

[0004] 高温固相法是将锂源化合物、铁源化合物及磷源化合物在惰性气氛保护下焙烧合成磷酸铁锂；高温固相法的优点是工艺简单、易实现工业化，但反应物通常混合不均匀，产物颗粒、晶粒易长大，纯度不高，一次粒子过大造成锂离子迁移路径过长，锂离子导电性能差，因此，电化学性能不好。采用溶胶凝胶法可以制得颗粒均匀的磷酸铁锂纳米材料，但为得到纳米材料和保证材料的纯度，需要模板剂或惰性环境，工艺过程控制比较严格，工艺复杂，不易实现工业化生产。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了提供一种采用水热合成法制备高导电性磷酸铁锂正极材料的方法，利用本发明的方法，能够获得粒度均匀、细小、表面包覆均匀薄层的碳、导电性能好、电化学性能好的磷酸铁锂正极材料。

[0006] 为达到上述目的，一种高导电性磷酸铁锂正极材料的制备方法，其步骤为：

[0007] 1) 将锂源化合物、铁源化合物及磷源化合物按摩尔比 1.5-4 : 1.1-1.5 : 1.1-1.5 的比例在去离子水中混合；

[0008] 2) 添加有机碳源和掺杂物并混合均匀，掺杂物的含量为 0.01-10%；

[0009] 3) 将混合均匀的混合物置于温度为 80-350℃、压强为 1-16.5MPa、搅拌速度为 50-500r/min 的密闭反应器中反应 0.1-9h；

[0010] 4) 将反应后的物质干燥；

[0011] 5) 在还原性保护气氛下烧结，以 1-20℃/min 速率升温，在温度 560-740℃恒温烧结 1.1-9h；

[0012] 6) 以 2-9℃/min 降温，制备得到磷酸铁锂材料。

[0013] 作为具体化，所述的锂源化合物为氧化锂、氢氧化锂、磷酸锂、碳酸锂、硝酸

锂、磷酸二氢锂、甲酸锂、醋酸锂的一种或几种混合物。

[0014] 作为具体化,所述的铁源化合物为铁、磷酸铁、硫酸亚铁、三氧化二铁、氧化亚铁、四氧化三铁、硫酸亚铁铵、硫酸亚铁、磷酸亚铁、磷酸亚铁铵、柠檬酸亚铁、氯化亚铁中的一种或几种混合物。

[0015] 作为具体化,所述的磷源化合物为五氧化二磷、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸二氢锂、磷酸氢二铵、磷酸亚铁铵、磷酸氢铵盐中的一种或几种混合物。

[0016] 作为具体化,所述的有机碳源为蔗糖、葡萄糖、聚乙二醇、聚乙烯醇或淀粉中的一种或几种混合物。

[0017] 作为具体化,所述的掺杂物为锰、钴、钒、镍、铝、镁、钙、锌单质或化合物中的一种或几种混合物。

[0018] 作为具体化,所述的还原性保护气氛为氮气、氩气、氢气、一氧化碳或者他们的混合气体混合物。

[0019] 上述技术方案,由于采用水热合成法来制备磷酸铁锂正极材料,因此,能够对元素组成及粒度均匀度实行很好的控制,保证最终的磷酸铁锂正极材料粒度均匀、细小;由于锂源化合物、铁源化合物、磷源化合物及掺杂元素或化合物是在去离子水中溶解混合,因此,制备得到的磷酸铁锂正极材料可实现分子水平的掺杂;由于添加了溶解状态的有机碳源,因此,能得到材料表面包覆均匀薄层的碳,提高了导电的性能,电化学性能稳定。

#### 附图说明

[0020] 图 1 为磷酸铁锂产物的 XRD 谱图;

[0021] 图 2a、b、c 为磷酸铁锂材料的 SEM 图;

[0022] 图 3 为磷酸铁锂产物的充放电曲线;

[0023] 图 4 为磷酸铁锂的循环性能。

#### 具体实施例

[0024] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行进一步详细的说明。

[0025] 第一实施例

[0026] 将  $\text{LiOH}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  按照摩尔比 3 : 1.1 : 1.1 加入到去离子水中,并添加蔗糖、葡萄糖、聚乙二醇、聚乙烯醇或淀粉中的一种或几种组成混合物的有机碳源和掺杂物,所述的掺杂物为锰、钴、钒、镍、铝、镁、钙、锌等的化合物中的一种或几种,掺杂物的含量为 0.01%,搅拌混合均匀。在  $80^\circ\text{C}$ 、1MPa 的密闭反应器中,搅拌速度为 50r/min,反应 9 小时,离心机脱水,真空烘干,在氮气保护下进行烧结,以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温到  $560^\circ\text{C}$ ,恒温烧结 9 小时,再以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  降温到室温,见图 1,得到包覆碳的磷酸铁锂粉末。

[0027] 上述制备方法,由于采用水热合成法来制备磷酸铁锂正极材料,因此,能够对元素组成及粒度均匀度实行很好的控制,如图 2a 所示,保证了最终的磷酸铁锂正极材料粒度均匀、细小,粒径为纳米级;由于锂源化合物、铁源化合物及磷源化合物是在去离子水中混合,因此,制备得到的磷酸铁锂正极材料纯度高;由于添加了溶解状态的有机

碳源，因此，能得到材料表面包覆均匀薄层的碳；采用上述的制备方法和参数，材料的电子电导率为  $3.28 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ，放电比容量为 137mAh/g，如图 3。

[0028] 第二实施例

[0029] 将  $\text{Li}(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  按照摩尔比 1.5 : 1.5 : 1.5 加入到去离子水中，并添加蔗糖、葡萄糖、聚乙二醇、聚乙烯醇或淀粉中的一种或几种组成混合物的有机碳源和掺杂物，所述的掺杂物为锰、钴、钒、镍、铝、镁、钙、锌等的化合物中的一种或几种，掺杂物的含量为 5%，搅拌混合均匀。在  $350^\circ\text{C}$ 、16.5MPa 的密闭反应器中，搅拌速度为 500r/min，反应 0.1 小时，离心机脱水，真空烘干，在氩气的保护下进行烧结， $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温到 740 度，恒温 1.1 小时，自然降温到室温，得到包覆碳的磷酸铁锂粉末。材料的电子电导率为  $8.51 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0030] 上述制备方法，由于采用水热合成法来制备磷酸铁锂正极材料，因此，能够对元素组成及粒度均匀度实行很好的控制，如图 2b 所示，保证了最终的磷酸铁锂正极材料粒度均匀、细小，粒径为纳米级；由于锂源化合物、铁源化合物及磷源化合物是在去离子水中混合，因此，制备得到的磷酸铁锂正极材料纯度高；由于添加了溶解状态的有机碳源，因此，能得到材料表面包覆均匀薄层的碳；采用上述的制备方法和参数，材料的电子电导率为  $8.51 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ ，如图 4 所示，用此材料制作的模拟电池循环性能优异，因此，提高了导电的性能，电化学性能稳定。

[0031] 第三实施例

[0032] 将  $\text{LiOH}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  按照摩尔比 1.5 : 1.2 : 1.2 加入到去离子水中，并添加蔗糖、葡萄糖、聚乙二醇、聚乙烯醇或淀粉中的一种或几种组成混合物的有机碳源和掺杂物，所述的掺杂物为锰、钴、钒、镍、铝、镁、钙、锌等的化合物中的一种或几种，掺杂物的含量为 10%，搅拌混合均匀。在  $200^\circ\text{C}$ 、1.6MPa 的密闭反应器中，搅拌速度为 300r/min，反应 5 小时，离心机脱水，真空烘干，在氩气保护下进行烧结，以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温到 650 度，恒温 6 小时，以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  降温，得到包覆碳的磷酸铁锂粉末。

[0033] 上述制备方法，由于采用水热合成法来制备磷酸铁锂正极材料，因此，能够对元素组成及粒度均匀度实行很好的控制，如图 2c 所示，保证了最终的磷酸铁锂正极材料粒度均匀、细小，粒径为纳米级；由于锂源化合物、铁源化合物及磷源化合物是在去离子水中混合，因此，制备得到的磷酸铁锂正极材料纯度高；由于添加了溶解状态的有机碳源，因此，能得到材料表面包覆均匀薄层的碳；采用上述的制备方法和参数，材料的电子电导率为  $6.62 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

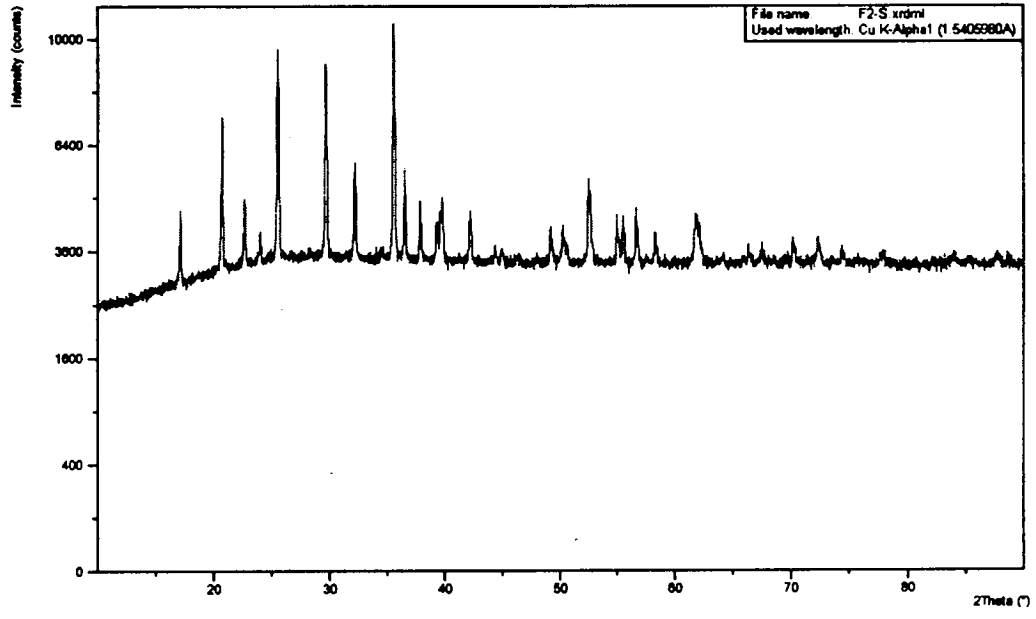


图 1

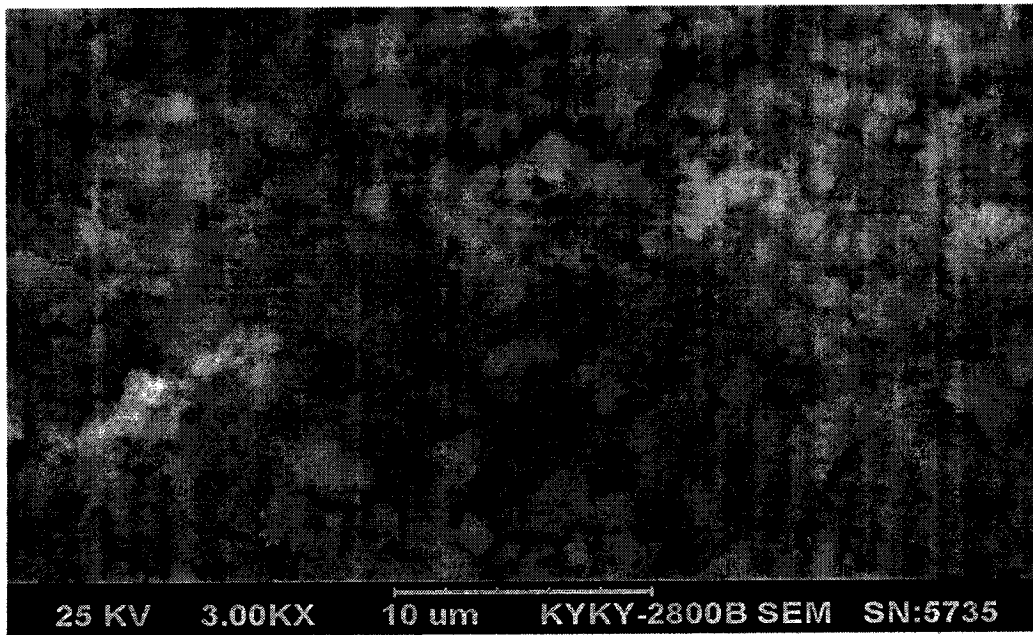


图 2a

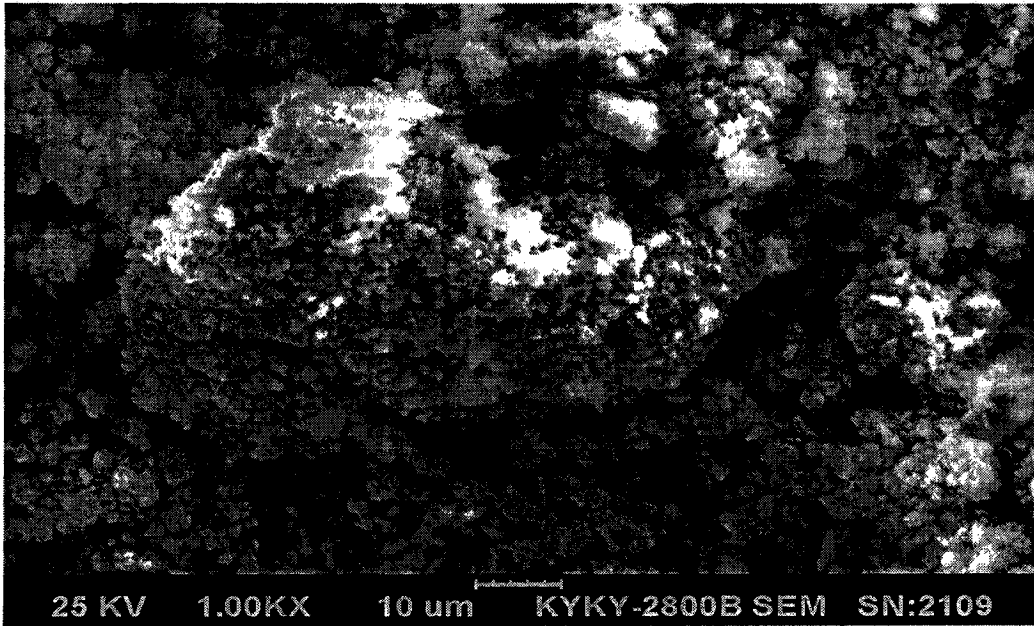


图 2b

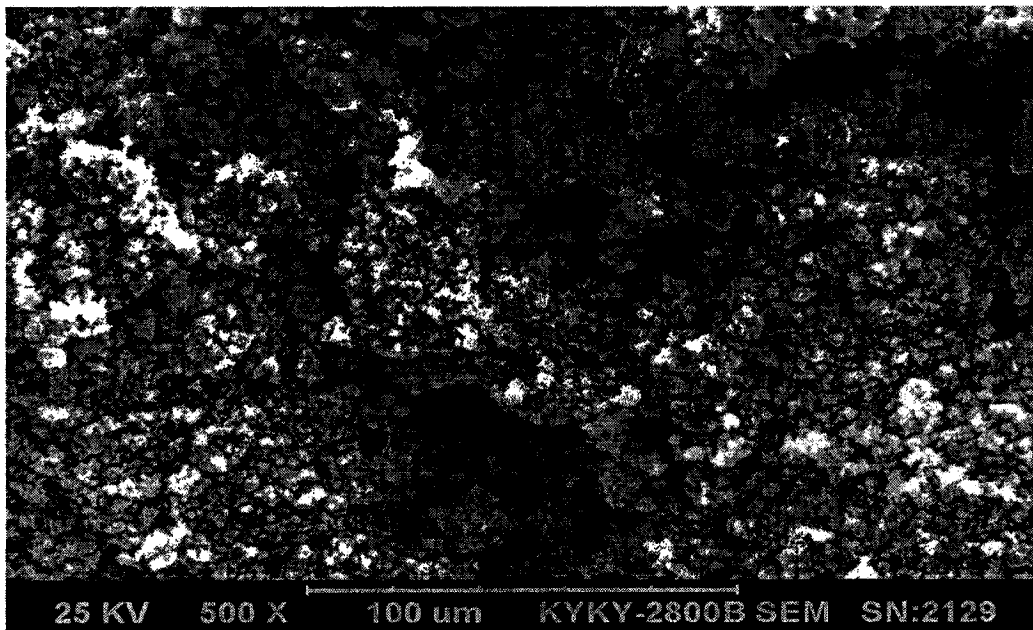


图 2c

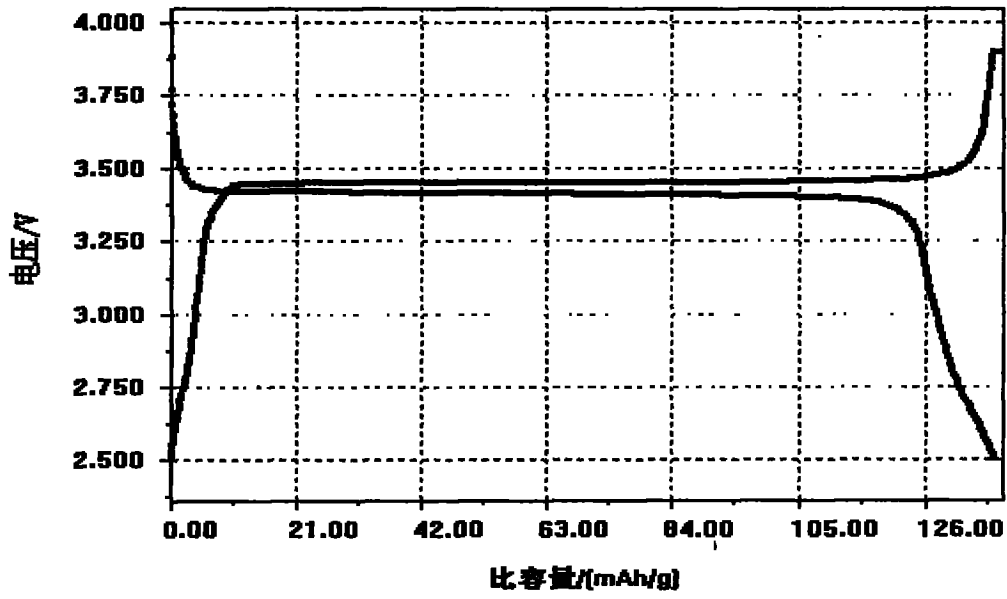


图 3

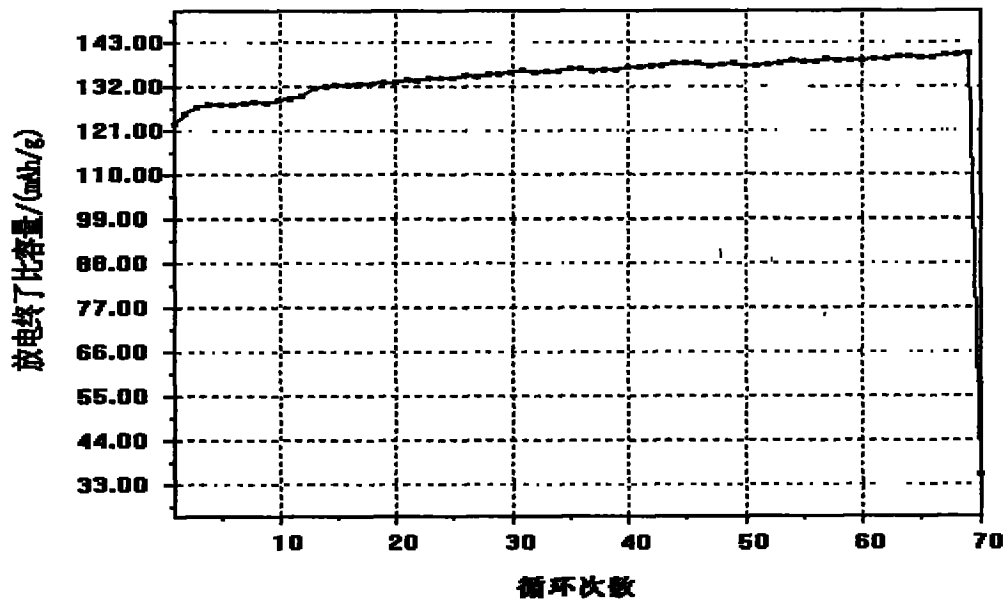


图 4