

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510132431.4

C01B 25/45 (2006.01)
C01B 25/26 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

[43] 公开日 2006年7月19日

[11] 公开号 CN 1803592A

[22] 申请日 2005.12.23

[21] 申请号 200510132431.4

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 唐子龙 罗绍华 张中太 卢俊彪
闫俊萍

[74] 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司
代理人 李光松

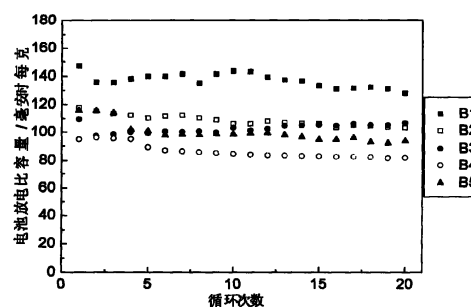
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了属于电化学电源材料制备技术领域的一种富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法。该锂离子电池正极材料磷酸铁锂用分子式 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ 表示,其具体制备方式是替代物与母体原料一次混合,经二次煅烧的固相法合成。即锂盐、亚铁盐、磷酸盐与替代物按元素摩尔比一次混料,烘干、低温预烧和高温二次煅烧,得到富锂型磷酸铁锂粉体。以含硼化合物为替代物,易于通过固相法在母体磷位实现部分替代和锂离子的富集,显著提高电池容量和循环电性能,很有实用价值,在常用二次锂离子电池和动力能源电池正极材料领域具有广泛应用前景。



1. 一种富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法，其特征在于，所述锂离子电池正极材料磷酸铁锂用分子式 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ 表示，其中 B 为替代源， $0 < x < 0.5$ ；

所述富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法的具体方式如下：

将锂盐、亚铁盐、磷酸盐与替代物按元素原子比 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} : \text{B} = (1+2x) : 1 : (1-x) : x$ 的摩尔比例一次加料，然后加入去离子水、工业酒精和无水乙醇中的至少一种作为混磨介质，混合球磨时间 6~12 小时，在 40~70℃ 下烘干、在惰性气氛或者还原气氛下加热 400~550℃，保温 5~10 小时进行预煅烧；将预烧料二次球磨 6~12 小时，40~70℃ 下烘干，然后在惰性气氛或者还原气氛下，加热 550~850℃ 二次煅烧，得到富锂型磷酸铁锂 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ 粉体。

2. 根据权利要求 1 所述富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法，其特征在于，所述硼替代源为硼酸、硼酸三甲酯和氧化硼中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法，其特征在于，所述锂盐为 Li_2CO_3 、 LiOH 、草酸锂、醋酸锂和硝酸锂中至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法，其特征在于，所述亚铁盐为草酸亚铁、醋酸亚铁、氯化亚铁和硫酸亚铁中至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法，其特征在于，所述磷酸盐包括磷酸铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢铵中至少一种。

一种富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法

技术领域

本发明属于电化学电源材料制备技术领域。特别涉及作为常用二次锂离子电池或者动力能源用改性锂离子电池正极材料的一种富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法。

技术背景

锂离子电池是 20 世纪 90 年代初出现的新型绿色高能可充电电池，具有电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、无记忆效应、工作温度范围宽等众多优点，广泛应用于移动电话、笔记本电脑、便携电动工具、电子仪表、武器装备等，在电动汽车中也具有良好的应用前景，目前已成为世界各国竞相研究开发的重点。正极材料是锂离子电池的一个重要组成部分，在锂离子电池充放电过程中，不仅要提供在正负极嵌锂化合物中往复嵌/脱所需要的锂，而且还要负担负极材料表面形成 SEI 膜所需要的锂，因此，研究和开发高性能的正极材料已成为锂离子电池发展的关键所在。目前的研究主要集中在含锂过渡金属氧化物方面，过渡金属主要为钴、镍、锰。近年来，基于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对的物质引起人们的极大兴趣，特别是具有橄榄石晶体结构的磷酸铁锂 LiFePO_4 成为近期研究的最有希望的备选正极材料。

LiFePO_4 材料具有便宜、无毒、不吸潮、环境相容性很好、矿藏丰富、容量较高、稳定性很好等多种优势。Goodenough [J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1188] 研究小组最先合成了磷酸铁锂，该物质用作锂离子电池正极材料具有较高的理论比容量 (170mAh/g)，大于已商品化的 LiCoO_2 的实际放电比容量 140mAh/g，所以引起研究者的极大关注。但这种材料的电子导电性能较差，极大地限制了材料在较高电流密度下的应用。目前报导的关于改善提高此材料性能的方法，主要有表面混合或包覆导电碳材料或导电金属微粒，提高母体材料颗粒间的电子电导率；掺入微量高价金属离子部分取代 Li^+ 位，提高母体颗粒内电子电导率；较大量过渡元素取代 Fe^{2+} 位，提高材料的离子电导率。

磷酸铁锂 LiFePO_4 作为一种混合电导的物质, 在传导电子的同时, 更是传导锂离子的固体电解质材料。早年研究的一类性能较好的锂离子固体电解质材料是具有通式为 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 的固体, 当 M^{4+} 为 Zr、Ti、Ge、Hf 时, 具有 NASICON 结构, 它们由 MO_6 八面体和 PO_4 四面体共角形成 $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$ 刚性结构, 锂离子在三维结构隧道中移动。利用半径较大的低价金属离子部分替代 M^{4+} , 发现离子导电率可进一步提高, 这种掺杂能得到 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_2\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$ 类型固溶体, 典型的是 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 具有最高的锂离子电导率。由于锂离子在煅烧中易于挥发损失, 所以这种类型固溶体在化合物设计上就已增加了迁移锂离子的浓度。这种设计方法在磷酸铁锂 (LiFePO_4) 材料中尚未应用和报道。

本发明提出以硼 B 元素部分替代磷酸铁锂 LiFePO_4 中的磷, 锂离子超过化学计量 1 以补偿电荷平衡, 利用两步固相法制备磷酸铁锂 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) 粉体的方法, 提高了磷酸铁锂的基础电池性能, 使其具有较高充放电容量和良好的电池循环性能。

发明内容

本发明的目的在于提供以硼 B 元素部分替代磷酸铁锂 LiFePO_4 中的磷, 锂离子超过化学计量 1 以补偿电荷平衡, 显著提高母体基础电池性能的锂离子电池用正极材料的一种富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法。其特征在于, 所述锂离子电池正极材料磷酸铁锂用分子式 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ 表示, 其中 B 为替代源, $0 < x < 0.5$ 。

所述富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法的具体方式如下:

将锂盐、亚铁盐、磷酸盐与替代物按元素 Li: Fe: P: B = $(1+2x)$: 1: $(1-x)$: x 的摩尔比例一次称重、混料, 加入混磨介质混合, 混合球磨时间 6~12 小时, 在 $40\sim 70^\circ\text{C}$ 下烘干、在惰性气氛或者还原气氛下加热 $400\sim 550^\circ\text{C}$, 保温 5~10 小时进行预煅烧; 预烧料二次球磨 6~12 小时, $40\sim 70^\circ\text{C}$ 下烘干, 然后在惰性气氛或者还原气氛下, $550\sim 850^\circ\text{C}$ 二次煅烧, 得到富锂型磷酸铁锂 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ 粉体。

所述混磨介质为去离子水、工业酒精和无水乙醇中的至少一种。

所述硼替代源为硼酸、硼酸三甲酯和氧化硼中的至少一种。

所述锂盐为 Li_2CO_3 、 LiOH 、草酸锂、醋酸锂和硝酸锂中至少一种。

所述亚铁盐为草酸亚铁、醋酸亚铁、氯化亚铁和硫酸亚铁中至少一种。

所述磷酸盐包括磷酸铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢铵中至少一种。

所述惰性气氛或还原气氛为氮气、氩气和氮氢混合气中的至少一种。

本发明的有益效果是利用易于商业化生产的固相法，替代物为取材广泛的含硼化合物，经过简单的混合烘干工艺，通过控制热处理温度和时间，制备出结晶性能良好，成分均匀，磷位部分被硼替代，而锂离子超过化学计量 1 以补偿电荷平衡的锂离子电池用正极材料磷酸铁锂 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) 粉体，室温下首次放电比容量可达 90~150mAh/g。本发明利用来源广泛的硼化合物为替代物，易于通过固相法在母体磷位实现部分替代和锂离子的富集，对提高母体基础容量和循环电性能具有更加明显的效果和优势，很有实用价值，在常用二次锂离子电池，特别是动力能源用电池正极材料领域具有广泛应用前景。

附图说明

图为实施例 1~5 所制备锂离子电池的循环性能曲线图。

试验条件：电压 2.5V-4.2V，放电电流 10~40mg/h/g，电解液采用 1mol/L LiPF_6 的碳酸乙酯 EC：碳酸二甲酯 DMC(1:1，体积比)混合液，测量温度 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

具体实施方式

本发明提供以硼 B 元素部分替代磷酸铁锂 LiFePO_4 中的磷，锂离子超过化学计量 1 以补偿电荷平衡，显著提高母体基础电池性能的锂离子电池用正极材料的一种富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法。所述锂离子电池正极材料磷酸铁锂用分子式 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ 表示，其中 B 为取代物， $0 < x < 0.5$ 。

所述富锂型磷酸铁锂粉体的制备方法具体方式如下：

将锂盐、亚铁盐、磷酸盐与替代物按元素 Li: Fe: P: B = (1+2x): 1: (1-x): x 的摩尔比例一次加料，然后加入去离子水、工业酒精和无水乙醇中的至少一种作为混磨介质，混合球磨时间 6~12 小时，在 $40\sim 70^\circ\text{C}$ 下烘干、在惰性气氛或者还原气氛下加热 $400\sim 550^\circ\text{C}$ ，保温 5~10 小时进行预煅烧；将预烧料二次球磨 6~12 小时， $40\sim 70^\circ\text{C}$ 下烘干，然后在惰性气氛或者还原气氛下，加热 $550\sim 850^\circ\text{C}$

二次煅烧，得到富锂型磷酸铁锂 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ 粉体。

所述硼取代源为硼酸、硼酸三甲酯和氧化硼中的至少一种。

所述锂盐为 Li_2CO_3 、 LiOH 、草酸锂和醋酸锂和硝酸锂中至少一种。

所述亚铁盐为草酸亚铁、醋酸亚铁、氯化亚铁和硫酸亚铁中至少一种。

所述磷酸盐包括磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵和磷酸亚铁中至少一种。

将 $\text{Li}_{1+2x}\text{Fe}(\text{P}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_4$ 粉体与导电炭黑、聚偏氟乙烯，按(9~16):(0.875~2.2):1 的质量比研磨均匀后涂布于集流体铝片上，制成电极片，以金属锂片为负极，以 1.0mol/L 的 LiPF_6 溶解在体积比 1:1 为碳酸乙酯和碳酸二甲酯的混合溶剂为电解液，聚丙烯微孔薄膜为隔膜，组装成模拟锂离子充电电池。

所述组装的相应电池的充放电制度是：按 0.05-0.2C 倍率在 2.5V-4.2V 截止电压下恒流充放电。

下面通过实施例，进一步阐明本发明的突出特点和显著进步，仅在于说明本发明而决不限本本发明。

实施例 1

将 0.05025 摩尔碳酸锂 Li_2CO_3 、0.1 摩尔草酸亚铁 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 0.09975 摩尔磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 0.00025 摩尔硼酸 H_3BO_3 混合，加入聚酯罐中，加入 55ml 无水酒精，密封后在行星式球磨机上混合 10 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氮气气氛下，以 5°C/分钟的升温速率升至 400°C，在该温度保温 8 小时，随炉降温至室温，得到预烧料，再以工业酒精为介质球磨 6 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氮气气氛下，以 4°C/分钟的升温速率升至 700°C，在该温度保温 8 小时，随炉降温至室温，得到正极材料 $\text{Li}_{1.005}\text{Fe}(\text{P}_{0.9975}\text{B}_{0.0025})\text{O}_4$ ，记为 B1。

所得样品的电化学性能按下述方法测定：称取 0.9g $\text{Li}_{1.005}\text{Fe}(\text{P}_{0.9975}\text{B}_{0.0025})\text{O}_4$ 正极粉，加入 0.204g 炭黑，0.096g 聚偏氟乙烯，用无水乙醇作分散剂，超声波振荡混合 30min，使之充分混合均匀，80°C 干燥后，加入 N-甲基吡咯烷酮调成浆料，均匀地涂覆于集流体铝箔上，80°C 干燥后，在辊压机上压平，制成厚度约 200 μm 的正极薄膜。在正极薄膜上冲出 1cm² 大小的圆片，称重后，将其在 140°C 真空干燥 12h 以上，随真空箱自然冷却后，作为备用电极。电解液采用 1mol/L LiPF_6

的碳酸乙酯 EC：碳酸二甲酯 DMC(1:1)混合液；聚丙烯微孔薄膜为隔膜；金属锂片作为负极。在氩气气氛的手套箱中封装电池，陈化 6 小时，按 20mA/g（以正极计）的速率充电至 4.2 伏，放电至 2.5 伏，得到电池（附图中 B1）的首次可逆比容量约为 148 mAh/g，经 20 次循环，放电比容量保持在 132mAh/g 以上。

实施例 2

将 0.1015 摩尔氢氧化锂 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.1 摩尔醋酸亚铁 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 0.09925 摩尔磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 0.00075 摩尔硼酸三甲酯 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ 混合，加入聚酯罐中，加入 80ml 工业酒精，密封后在行星式球磨机上混合 6 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氮气气氛下，以 5°C/分钟的升温速率升至 430°C，在该温度保温 7.5 小时，随炉冷却至室温，取出预烧料加入于聚酯罐中，加入适量去离子水，密封后球磨 10 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氮氢混合气氛（氮气：氢气=9:1，体积比）下，以 4°C/分钟的升温速率升至 720°C，在该温度保温 7 小时，随炉降温至室温，得到正极材料 $\text{Li}_{1.015}\text{Fe}(\text{P}_{0.9925}\text{B}_{0.0075})\text{O}_4$ ，记为 B2。

称取 1.125g $\text{Li}_{1.015}\text{Fe}(\text{P}_{0.9925}\text{B}_{0.0075})\text{O}_4$ 正极粉，加入 0.169g 炭黑，0.12g 聚偏氟乙烯，按实施例 1 方法制电极片并组装电池，以 34mA/g（以正极计）的速率充电至 4.2 伏，放电至 2.5 伏，得到电池（附图中 B2）的首次可逆比容量约为 119 mAh/g，经 20 次循环，放电比容量保持在 106mAh/g 以上。

实施例 3

将 0.12 摩尔硝酸锂 LiNO_3 、0.1 摩尔硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 0.09 摩尔磷酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 和 0.005 摩尔氧化硼 (B_2O_3) 混合，加入聚酯罐中，加入 55ml 去离子水，密封后在行星式球磨机上混合 7 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氮气气氛下，以 5°C/分钟的升温速率升至 450°C，在该温度保温 9 小时，随炉降温至室温，得到预烧料，再以去离子水为介质球磨 10 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氨分解气气氛下，以 4°C/分钟的升温速率升至 700°C，在该温度保温 8 小时，随炉降温至室温，得到正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}(\text{P}_{0.9}\text{B}_{0.1})\text{O}_4$ ，记为 B3。

称取 1.02g $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}(\text{P}_{0.9}\text{B}_{0.1})\text{O}_4$ 正极粉，加入 0.184g 炭黑，0.096g 聚偏氟乙烯，按实施例 1 方法制电极片并组装电池，以 34mA/g（以正极计）的速率充电至 4.2

伏，放电至 2.5 伏，得到电池（附图中 B3）的首次可逆比容量约为 110 mAh/g，经 20 次循环，放电比容量保持在 110mAh/g 以上。

实施例 4

将 0.08 摩尔草酸锂 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、0.1 摩尔氯化亚铁 FeCl_2 及 0.07 摩尔磷酸二氢铵和 0.03 摩尔硼酸混合，加入聚酯罐中，加入 85ml 无水酒精，密封后在行星式球磨机上混合 11 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氨分解气气氛下，以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升至 480°C ，在该温度保温 5 小时，随炉降温至室温，取出预烧料加入于聚酯罐中，加入适量工业酒精，密封后球磨 6 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氮气气氛下，以 $4^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升至 680°C ，在该温度保温 11 小时，随炉降温至室温，得到正极材料 $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}(\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.3})\text{O}_4$ ，记为 B4。

称取 0.9g $\text{Li}_{1.6}\text{Fe}(\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.3})\text{O}_4$ 正极粉，加入 0.204g 炭黑，0.096g 聚偏氟乙烯，按实施例 1 方法制电极片并组装电池，按 20mA/g（以正极计）的速率充电至 4.2 伏，放电至 2.5 伏，得到电池（附图中 B4）的首次可逆比容量约为 95 mAh/g，经 20 次循环，放电比容量保持在 82mAh/g 以上。

实施例 5

将 0.18 摩尔醋酸锂 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 、0.1 摩尔草酸亚铁及 0.06 摩尔磷酸氢二铵和 0.04 摩尔硼酸混合，加入聚酯罐中，加入 65ml 无水酒精，密封后在行星式球磨机上混合 6.5 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氮气气氛下，以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升至 400°C ，在该温度保温 8.5 小时，随炉降温至室温，取出预烧料加入于聚酯罐中，加入适量去离子水，密封后球磨 6 小时，出料烘干后在 0.3 升/分钟的氮气气氛下，以 $4^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升至 700°C ，在该温度保温 8 小时，随炉降温至室温，得到正极材料 $\text{Li}_{1.8}\text{Fe}(\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.4})\text{O}_4$ ，记为 B5。

称取 0.3375g $\text{Li}_{1.8}\text{Fe}(\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.4})\text{O}_4$ 正极粉，加入 0.0765g 炭黑，0.036g 聚偏氟乙烯，按实施例 1 方法制电极片并组装电池，按 34mA/g（以正极计）的速率充电至 4.2 伏，放电至 2.5 伏，得到电池（附图中 B5）的首次可逆比容量约为 113mAh/g，经 20 次循环，放电比容量保持在 100mAh/g 以上。

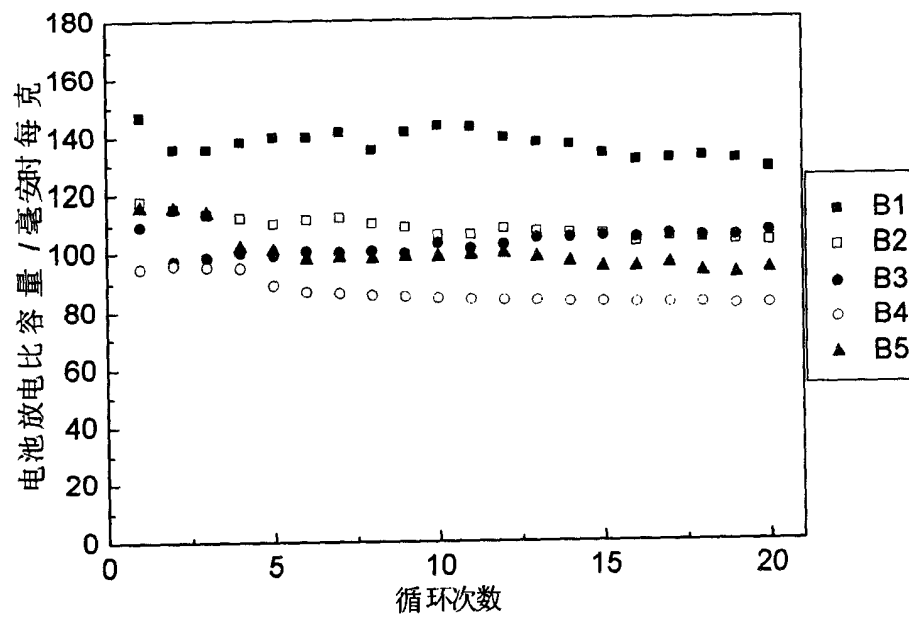


图 1