(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102456881 A
(43)申请公布日 2012.05.16

(21)申请号 201010517761.6

(22)申请日 2010.10.18

(71)申请人 中国科学院物理研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村南三街 8 号

(72)发明人 刘磊 黄学杰

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
代理人 郭广迅

(51)Int.Cl.
H01M 4/58(2010.01)
H01M 4/1397(2010.01)
H01M 4/136(2010.01)
H01M 10/052(2010.01)

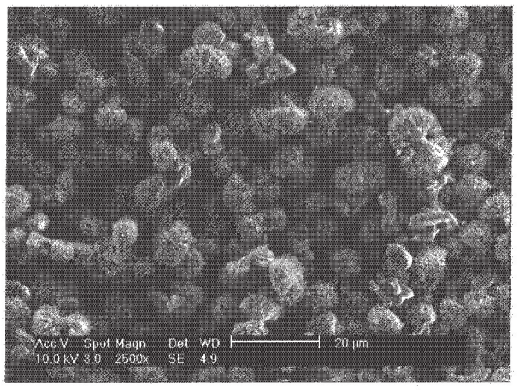
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54)发明名称

橄榄石型磷酸盐正极材料、其制备方法及含该正极材料的正极和电池

(57)摘要

本发明提供一种橄榄石型磷酸盐正极材料、其制备方法及含该正极材料的正极和电池。该正极材料包括：由碳纳米管缠绕构成的碳纳米管绒团，由附着在所述碳纳米管绒团外侧的片状一次颗粒团聚而成的二次颗粒，以及包覆在所述二次颗粒外表面的碳层；所述片状一次颗粒具有橄榄石晶体结构，其化学组成为：$Li_xA_aM_mB_bPO_zN_n$。该正极材料具有包碳效果良好、一次颗粒尺寸小，二次颗粒较大的优点，是通过选择合适的前驱体和反应条件、将原料按照化学摩尔比加入到有机溶剂中进行超声溶剂热反应、之后再经高温退火制备而成，该制备方法步骤少、能耗低、操作方便、原料成本低。本发明的正极材料可直接用作二次锂电池正极材料或作为添加剂同现有正极材料混合后一起使用。



CN 102456881 A

1. 一种橄榄石型磷酸盐正极材料，该正极材料包括：由碳纳米管缠绕构成的碳纳米管绒团，由附着在所述碳纳米管绒团外侧的片状一次颗粒团聚而成的二次颗粒，以及包覆在所述二次颗粒外表面的碳层；

所述片状一次颗粒具有橄榄石晶体结构，其化学组成如下：

$Li_xA_aM_mB_bPO_zN_n$

其中，掺杂元素 A 选自 Na、Mg、Ti、V、Cr、Cu、Mn、Co、Ni、Zn、Ga、In、Ge、W、Hg、Au、Ag、Nb 和 Zr 中的至少一种；

过渡金属 M 选自 Fe、Co、Mn、Ni 和 V 中的至少一种；

掺杂元素 B 选自 Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、V、Cr、Cu、Mn、Co、Ni、Zn、Ga、In、Ge、Ag、Nb、Hg、Au、Zr 和 W 中的至少一种；

且 M 与 B 不同时为同一种元素；

x、a、m、b、z 和 n 代表摩尔比，$0.9 \leqslant x \leqslant 1.8$，$0 \leqslant a \leqslant 0.1$，$0.5 \leqslant m \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$3 \leqslant z \leqslant 4$，$0 \leqslant n \leqslant 1$。

2. 根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于，所述片状一次颗粒最薄的方向为橄榄石的 (010) 方向，平均厚度为 10-200nm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极材料，其特征在于，所述二次颗粒的几何外形为球形、椭球形、纺锤形或哑铃形，平均粒径为 1-50μm。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的正极材料，其特征在于，所述碳层的厚度为 1-10nm，碳的含量占所述正极材料总重量的 0.1-25 重量%。

5. 一种制备权利要求 1 至 4 中任一项所述的正极材料的方法，该方法包括以下步骤：

(1) 按照 (0.9 ～ 1.8) ：(0.5 ～ 1) ：(0.75 ～ 1) ：(0 ～ 0.5) ：(0 ～ 2) ：(0 ～ 1) ：(0 ～ 0.3) ：(0 ～ 0.3) 的摩尔比称取锂盐、过渡金属盐、磷酸盐、掺杂元素的盐、pH 值调节剂、氮源、碳源和碳纳米管溶于溶剂中，形成包含碳纳米管的溶液；

(2) 将步骤 (1) 制得的包含碳纳米管的溶液置于密封的高压反应釜中，通入保护性气体，在温度为 100℃ -400℃下，反应 1-72 小时，优选反应 1-10 小时；

(3) 将步骤 (2) 获得的产物冷却，分离出沉淀物，清洗；以及

(4) 将步骤 (3) 清洗后的沉淀物在温度为 40-150℃下烘干 1-24 小时，即得所述正极材料。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述锂盐选自氟化锂、乙酸锂、碳酸锂、柠檬酸锂、硝酸锂和草酸锂中的一种或多种；所述过渡金属盐选自过渡金属的乙酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、硝酸盐和草酸盐中的一种或多种；所述掺杂元素的盐选自掺杂元素的乙酸盐、柠檬酸盐、硝酸盐和草酸盐中的一种或多种；所述 pH 值调节剂选自氨水、尿素、甲胺、乙二胺、二异丙胺、三乙醇胺和溴化四丁基铵中的一种或多种；所述氮源选自过渡金属氮化物、氮化锂、铵盐、三聚氰胺、氨气和氮气中的一种或多种；所述碳源选自维生素、葡萄糖、聚乙二醇、聚丙烯酸、抗坏血酸、蔗糖、柠檬酸、石墨、乙炔黑和炭黑中的一种或多种；所述碳纳米管为单壁或多壁碳纳米管，其直径为 0.5-200nm，长径比为 20-10000。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其特征在于，在步骤 (1) 中，所述溶剂选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙酮、丙三醇、异丙醇、正丁醇、苯甲醇、二甲基亚砜和聚乙二醇中的一种或多种。

8. 根据权利要求 5 至 7 中任一项所述的制备方法，其特征在于，在步骤 (2) 中，所述保护性气体为氩气、氮气、氢气和一氧化碳中的一种或多种。

9. 根据权利要求 5 至 8 中任一项所述的制备方法，其特征在于，在步骤 (3) 中，清洗所用的溶剂选自水、乙醇、丙酮、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯和四氢呋喃中的一种或多种。

10. 根据权利要求 5 至 9 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法还包括：在步骤 (2) 通入保护性气体后，先在反应温度为 60℃ -120℃，优选为 80℃下，预反应 0.5-12 小时，优选为 2 小时。

11. 根据权利要求 5 至 10 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法还包括：在步骤 (2) 的反应中进行超声处理，超声波的频率为 20K-100KHz，功率为 0-3000W。

12. 根据权利要求 5 至 11 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法还包括：将步骤 (4) 烘干后的产物在惰性气氛或含有还原性气体的惰性气氛中，在温度为 200℃ -400℃下烧结 1-10 小时；然后将所得的产物在温度为 400℃ -800℃，优选为 550℃ -700℃下，烧结 1-24 小时，优选为 3-10 小时；

优选地，所述惰性气氛为氩气或氮气，所述还原性气体为氢气或一氧化碳。

13. 根据权利要求 5 至 12 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述反应或烧结步骤中的升温速率为 1℃ /min 至 10℃ /min。

14. 一种二次锂电池的锂正极，该锂正极包括集流体和涂覆于所述集流体的正极材料，其特征在于，所述正极材料包括权利要求 1 至 4 中任一项所述的正极材料。

15. 一种二次锂电池，该锂电池包括正极、负极、电解液和隔膜，其特征在于，所述正极为权利要求 14 所述的锂正极。

橄榄石型磷酸盐正极材料、其制备方法及含该正极材料的正极和电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于二次锂电池的正极材料、其制备方法及含该正极材料的正极和电池，具体而言，涉及一种橄榄石型磷酸盐正极材料、其制备方法及含该正极材料的正极和电池。

背景技术

[0002] 具有橄榄石结构的过渡金属磷酸锂盐 ($LiMPO_4$，M = Fe，Co，Mn，Ni) 是一种目前主要用于二次锂电池的正极活性材料，其具有原材料价格低廉，储藏丰富，对环境无污染，化学性质稳定，安全性能非常好，储锂容量较高，循环性能好，电压较高等优点。目前研究最为集中的是磷酸铁锂 ($LiFePO_4$)，其被视为未来动力电源应用的理想候选。这类材料的缺点是电子导电率和离子导电率低。作为二次锂电池的正极活性材料，电池的倍率特性较差。也就是说，电池在大电流充放电时，电池容量相对于小电流充放时明显降低。

[0003] 为了解决这个问题，常用的方法是：在材料颗粒表面包覆碳及其他导电材料或直接与导电材料复合以改善颗粒间以及颗粒和集流体间的电接触；减小颗粒尺寸以缩短锂离子在颗粒中的扩散路径；在Li位或Fe位掺杂异价离子以提高材料的电子电导和离子电导；用氮取代氧；形成氧空位以提高材料的本征电子电导和离子电导。

[0004] 在上述改性方法中，异价元素掺杂的作用还需要进一步评估，而碳包覆和减小颗粒尺寸则较为常用，但在实际生产中，却会带来一些困难。当制备小尺寸颗粒时，往往需要使用模板或分散剂，这会引入其他杂质降低材料的比容量；而且往往需要在较低温度下进行合成，这会导致材料的结晶较差影响材料的性能；同时在小尺寸颗粒所具有的高比表面积上进行完好的碳包覆往往需要非常多的含碳量，这会极大的减小材料的振实密度。之前的研究显示，锂离子在材料中的传输是沿一维通道，即 (010) 方向；在大部分水热或溶剂热的实验中，所得到的片状材料最薄的方向恰好是 (010) 方向，即锂离子迁移的路径的方向，这就提供了一个设计材料的方法，即只需要尽量缩短锂离子扩散方向的这个维度的颗粒尺度，可以得到与缩小整个颗粒尺寸相同的效果。但是大部分的水热或溶剂热样品性能并不理想，原因在于这类样品往往一次颗粒的绝对颗粒尺寸太大；团聚减少了锂离子嵌入和脱出的通道，也使得电解液不易与材料充分接触；电导率过低导致颗粒之间以及颗粒与集流体之间的电接触不好，而后续的碳包覆很难保证均匀度，工艺也相对复杂。上述这些原因限制了具有较为合理片状形貌的橄榄石结构的过渡金属磷酸盐化合物在二次电池领域的应用。

发明内容

[0005] 本发明的发明人通过研究发现，材料颗粒 (010) 方向的绝对长度，片状一次颗粒所构成的3D微结构以及材料的电接触是影响该正极材料性能的重要因素。通过对超声溶剂热的合成条件进行优选，并在前驱体中添加适量的碳纳米管，可以得到具有合适微结构

的材料，既具有 (010) 方向非常薄的一次片状颗粒，又有可以避免团聚减少锂离子通道并且有利于制作电极的二次颗粒，碳纳米管缠绕构成碳纳米管绒团（绒线团状颗粒），该碳纳米管绒团构成二次颗粒的内核，其外侧附着磷酸盐材料一次片状颗粒，构成绒团的碳纳米管会有些较长的延伸到二次颗粒较外侧的部分，因此有部分碳纳米管分布于二次颗粒的内部，，在退火后，材料表面会形成非常均匀的碳膜与碳纳米管绒团一起构成导电网络。本发明的发明人还发现，通过选择所用前驱体的组合和比例，可以以简单的超声溶剂热方法制备出具有橄榄石结构的过渡金属磷酸锂盐正极材料，该材料具有由纳米片状一次颗粒和碳纳米管绒团核心所组成的特殊片球微结构，而无需使用模板剂。

[0006] 因此，本发明的一个目的在于克服现有水热、溶剂热制备的片状形貌的具有橄榄石结构的 $LiMPO_4$ 类材料存在的一次颗粒过大，团聚严重，电接触差的缺点，提供一种具有片球微结构形貌的橄榄石结构的磷酸盐正极材料，该正极材料以导电的碳纳米管绒团为核心，具有包碳效果良好、一次颗粒尺寸小，二次颗粒较大的优点。

[0007] 本发明的另一个目的在于克服现有具有橄榄石结构的磷酸盐正极材料制备过程困难、工艺复杂、成本高的缺点，提供一种制备具有橄榄石晶体结构和片球微结构形貌的磷酸盐正极材料的方法，所述制备方法通过对用于溶剂和前躯体进行选择，通过简单的超声溶剂热方法即可得到具有橄榄石晶体结构和片球微结构形貌的磷酸盐正极材料。

[0008] 本发明的又一个目的在于提供一种上述正极材料的用途，该正极材料既可以直接作为正极活性材料在二次锂电池中使用，也可以作为添加剂，与现有的正极材料混合使用，也就是说，本发明的正极材料可以用于二次锂电池的正极，并且与负极、电解液和隔膜一起组成二次锂电池。

[0009] 本发明的技术方案如下：

[0010] 本发明提供一种橄榄石型磷酸盐正极材料，该正极材料包括：由碳纳米管缠绕构成的碳纳米管绒团，由附着在所述碳纳米管绒团外侧的片状一次颗粒团聚而成的二次颗粒，以及包覆在所述二次颗粒外表面的碳层；

[0011] 所述片状一次颗粒具有橄榄石晶体结构，其化学组成如下：

[0012] $Li_xA_aM_mB_bPO_zN_n$

[0013] 其中，掺杂元素 A 选自 Na、Mg、Ti、V、Cr、Cu、Mn、Co、Ni、Zn、Ga、In、Ge、W、Hg、Au、Ag、Nb 和 Zr 中的至少一种；

[0014] 过渡金属 M 选自 Fe、Co、Mn、Ni 和 V 中的至少一种；

[0015] 掺杂元素 B 选自 Li、Na、K、Ca、Mg、Ti、V、Cr、Cu、Mn、Co、Ni、Zn、Ga、In、Ge、Ag、Nb、Hg、Au、Zr 和 W 中的至少一种；

[0016] 且 M 与 B 不同时为同一种元素；

[0017] x、a、m、b、z 和 n 代表摩尔比，$0.9 \leqslant x \leqslant 1.8$，$0 \leqslant a \leqslant 0.1$，$0.5 \leqslant m \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$3 \leqslant z \leqslant 4$，$0 \leqslant n \leqslant 1$。

[0018] 上述正极材料中，所述片状一次颗粒最薄的方向为橄榄石的 (010) 方向，平均厚度为 10-200nm；上述正极材料中，所述二次颗粒的几何外形为球形、椭球形、纺锤形或哑铃形，平均粒径为 1-50μm。

[0019] 上述正极材料中，所述碳层的厚度为 1-10nm，碳的含量占所述正极材料总重量的 0.1-25 重量%。

[0020] 本发明还提供一种制备上述正极材料的方法，该方法包括以下步骤：

[0021] (1) 按照 (0.9～1.8)：(0.5～1)：(0.75～1)：(0～0.5)：(0～2)：(0～1)：(0～0.3)：(0～0.3) 的摩尔比称取锂盐、过渡金属盐、磷酸盐、掺杂元素的盐、pH 值调节剂、氮源、碳源和碳纳米管溶于溶剂中，形成包含碳纳米管的溶液；

[0022] (2) 将步骤 (1) 制得的包含碳纳米管的溶液置于密封的高压反应釜中，通入保护性气体，在温度为 100℃ -400℃下，反应 1-72 小时，优选反应 1-10 小时；

[0023] (3) 将步骤 (2) 获得的产物冷却，分离出沉淀物，清洗；以及

[0024] (4) 将步骤 (3) 清洗后的沉淀物在温度为 40-150℃下烘干 1-24 小时，即得所述正极材料。

[0025] 在上述制备方法中，所述锂盐选自氟化锂、乙酸锂、碳酸锂、柠檬酸锂、硝酸锂和草酸锂中的一种或多种；所述过渡金属盐选自过渡金属的乙酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、硝酸盐和草酸盐中的一种或多种；所述掺杂元素的盐选自掺杂元素的乙酸盐、柠檬酸盐、硝酸盐和草酸盐中的一种或多种；所述 pH 值调节剂选自氨水、尿素、甲胺、乙二胺、二异丙胺、三乙醇胺和溴化四丁基铵中的一种或多种；所述氮源选自过渡金属氮化物、氮化锂、铵盐、三聚氰胺、氨气和氮气中的一种或多种；所述碳源选自维生素、葡萄糖、聚乙二醇、聚丙烯酸、抗坏血酸、蔗糖、柠檬酸、石墨、乙炔黑和炭黑中的一种或多种；所述碳纳米管为单壁或多壁碳纳米管，其直径为 0.5-200nm，长径比为 20-10000。

[0026] 在步骤 (1) 中，所述溶剂选自水、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙酮、丙三醇、异丙醇、正丁醇、苯甲醇、二甲基亚砜和聚乙二醇中的一种或多种。

[0027] 在步骤 (2) 中，所述保护性气体为氩气、氮气、氢气和一氧化碳中的一种或多种。

[0028] 在步骤 (3) 中，洗涤所用的溶剂选自水、乙醇、丙酮、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯和四氢呋喃中的一种或多种。

[0029] 上述制备方法还包括：在步骤 (2) 通入保护性气体后，先在反应温度为 60℃ -120℃，优选为 80℃下，预反应 0.5-12 小时，优选为 2 小时。

[0030] 上述制备方法还包括：在步骤 (2) 的反应中进行超声处理，超声波的频率为 20K-100KHz，功率为 0-3000W。

[0031] 上述制备方法还包括：将步骤 (4) 烘干后的产物在惰性气氛或含有还原性气体的惰性气氛中，在温度为 200℃ -400℃下烧结 1-10 小时；然后将所得的产物在温度为 400℃ -800℃，优选为 550℃ -700℃下，烧结 1-24 小时，优选为 3-10 小时。

[0032] 优选地，所述惰性气氛为氩气或氮气，所述还原性气体为氢气或一氧化碳。

[0033] 在上述制备方法中，所述反应或烧结步骤中的升温速率为 1℃ /min 至 10℃ /min。

[0034] 本发明还提供一种二次锂电池的锂正极，该锂正极包括集流体和涂覆于所述集流体的正极材料，其中，所述正极材料包括本发明的上述正极材料。

[0035] 本发明还提供一种二次锂电池，该锂电池包括正极、负极、电解液和隔膜，其特征在于，所述正极为本发明的上述锂正极。

[0036] 与现有技术相比，本发明至少具有以下有益效果：

[0037] 1) 所述片球微结构的橄榄石型磷酸盐材料（即本发明的正极材料）可以提高现有磷酸盐材料电池的倍率性能、能量密度和容量。通过对该材料微观形貌的构造，使其具有利于锂离子传输的片状一次颗粒，碳纳米管绒团构成核心，一次颗粒团聚在该碳纳米管

绒团外侧构成二次颗粒，整个二次颗粒的内部有部分碳纳米管分布，其组合方式既能够保持一次颗粒 (010) 方向与外界良好贯通，易于渗入电解液，可提供离子快速输运的通道且具有大的反应界面，又能够有效保持与一次颗粒 (010) 方向所垂直平面具有较大的比表面积，并与碳纳米管形成良好接触，从而克服了橄榄石材料界面传输性质差和界面反应慢的缺点；该材料颗粒的外表面上包覆有一层很薄的、均匀的碳膜，可以通过这层导电碳膜与碳纳米管绒团核心和颗粒中的分布将整个二次颗粒搭接形成连续均匀的分级导电网络，使材料保持良好的电化学性能。

[0038] 2) 本发明通过选择合适的前驱体、溶剂和反应条件，首次以简单的超声溶剂热反应方法制备了具有片球微结构形貌和橄榄石晶体结构的磷酸盐正极材料；制备过程非常简单，无需涉及其它复杂的过程和昂贵原料就可以制备性能良好的三维微结构材料。

[0039] 3) 本发明提供的具有片球微结构的橄榄石型磷酸盐材料具有较大的二次颗粒，可以大幅减少电池极片制造过程中的粘结剂用量，可以有效地提高单位体积极片中活性材料的含量。

[0040] 4) 本发明提供的具有片球微结构的橄榄石型磷酸盐材料还具有很好的安全性。

[0041] 5) 含有本发明的具有片球微结构的橄榄石型正极材料的二次锂电池具有功率密度大、能量密度高、容量大等显著优点，这类二次锂电池适用于各种移动电子设备或需要移动能源驱动的设备，例如移动电话、笔记本电脑、便携式录像机、电子玩具，特别是需要高功率动力电池的设备，如电动工具、电动汽车、混合动力车、电动鱼雷、储能电源等，但不局限于此。

附图说明

[0042] 以下将结合附图来详细描述本发明的实施方案，其中：

[0043] 图 1 为本发明的样品 $LiFePO_4$ 的 XRD 图；

[0044] 图 2 为本发明的样品 $LiFePO_4$ 的 SEM 图；

[0045] 图 3 为本发明的样品 $LiFePO_4$ 的 SEM 图；

[0046] 图 4 为本发明的样品 $LiFePO_4$ 的 TEM 图

[0047] 图 5 为本发明的样品 $LiFePO_4$ 同普通水热方法制备的片状、无碳包覆或含碳包覆的 $LiFePO_4$ 样品的首周充放电曲线对比图；

[0048] 图 6 为本发明的样品 $LiFePO_4$ 在不同倍率下的充放电曲线对比图；

具体实施方式

[0049] 下面结合具体实施例进一步阐述本发明。但这些实施例仅限于说明本发明，而不限制本发明的范围。

[0050] 实施例 1：制备本发明的用于二次锂电池的具有片球微结构形貌和橄榄石晶体结构纯相 $LiFePO_4$

[0051] 本发明的具有橄榄石结构的 $LiFePO_4$ 可以通过以下步骤制备，首先按照摩尔比 1 ： 1 ： 1 ： 1.2 ： 0.1 ： 0.1 称取 $LiOH \cdot H_2O$、H_3PO_4、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、$(NH_2)_2CO$（尿素）、抗坏血酸和碳纳米管依次溶入到乙二醇溶剂中，每种前驱体都是待前一种完全溶解并形成透明溶液后才加入。待除碳纳米管外所有前驱体都溶解后，将该溶液置于含有聚四氟乙烯内胆

的高压反应釜中，填充率为 90％，将高压反应釜密封，通入高纯 Ar 气，开启超声装置，用 1 小时从室温升至 80℃，在 80℃恒温 2 个小时，之后用 1 个小时升至 200℃，在 200℃恒温 24 小时，之后用 10 个小时降至室温。关闭超声装置，打开反应釜，用离心的办法将沉淀分离出来，用乙醇和丙酮先后各清洗 3 次。将沉淀在真空烘箱中以 60℃烘 10 个小时，所得干燥粉末即为具有片球微结构形貌和橄榄石晶体结构的纯相 $LiFePO_4$，将其在高纯 Ar 气保护之下进行退火（步骤如下：将上述步骤制备所得的干燥粉末置于管式炉中，通入高纯 Ar 气，在室温保持 4 小时后，用 1 小时升至 250℃，在 250℃恒温 3 个小时，之后用 1 小时升至 600℃，在 600℃恒温 5 个小时，再用 10 小时降至室温，停止通气，取出粉末），即得到有纳米碳层包覆的片球微结构的纯相的 $LiFePO_4$。采用 XRD，SEM，TEM，恒电流充放电仪测试其放电容量以及效率，其中所得材料样品的 XRD 如图 1 所示，所得材料样品的电镜照片如图 2、图 3 和图 4 所示，可以看出所制备的材料具有片状的一次颗粒，碳纳米管构成二次颗粒核心并分布于整个二次颗粒中，样品表面覆盖一薄层的碳膜；其一次颗粒的最薄方向平均粒径、二次颗粒平均粒径、放电容量、首周效率数据参见表 1。

[0052] 实施例 2：制备本发明的用于二次锂电池的具有片球微结构的橄榄石纯相 $LiMnPO_4$

[0053] 本发明的具有橄榄石结构的 $LiMnPO_4$ 可以通过以下步骤制备，首先按照摩尔比 1 ： 1 ： 1 ： 1.2 ： 0.1 ： 0.1 称取 $LiOH \cdot H_2O$、H_3PO_4、$MnSO_4 \cdot 7H_2O$、$(NH_2)_2CO$（尿素）、抗坏血酸和碳纳米管依次溶入到乙二醇溶剂中，每种前驱体都是待前一种完全溶解并形成透明溶液后才加入。待除碳纳米管外所有前驱体都溶解后，将该溶液置于含有聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中，填充率为 90％，将高压反应釜密封，通入 N_2 气，开启超声装置，用 1 小时从室温升至 80℃，在 80℃恒温 2 个小时，之后用 1 个小时升至 200℃，在 200℃恒温 24 小时，之后用 10 个小时降至室温。关闭超声装置，打开反应釜，用离心的办法将沉淀分离出来，用乙醇和丙酮先后各清洗 3 次，将沉淀在真空烘箱中以 60℃烘 10 个小时，所得干燥粉末即为具有片球微结构形貌和橄榄石晶体结构的纯相 $LiMnPO_4$，将其在高纯 Ar 气保护之下进行退火（步骤如下：将上述步骤制备所得的干燥粉末置于管式炉中，通入高纯 Ar 气，在室温保持 4 小时后，用 1 小时升至 250℃，在 250℃恒温 3 个小时，之后用 1 小时升至 650℃，在 650℃恒温 5 个小时，再用 10 小时降至室温，停止通气，取出粉末），即得到有纳米碳层包覆的片球微结构的纯相的 $LiMnPO_4$。采用 XRD，SEM，TEM，恒电流充放电仪测试其一次颗粒 (010) 方向的平均厚度、二次颗粒平均粒径、含碳量、首周放电容量以及首周放率，所得数据参见表 1。

[0054] 实施例 3：制备本发明的用于二次锂电池的具有片球微结构的橄榄石型纯相 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$。

[0055] 本发明的具有橄榄石结构的 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$ 可以通过以下步骤制备，首先按照摩尔比 1 ： 1 ： 0.8 ： 0.2 ： 1.2 ： 0.1 ： 0.1 称取 $LiOH \cdot H_2O$、H_3PO_4、$MnSO_4 \cdot 4H_2O$、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、$(NH_2)_2CO$（尿素）、抗坏血酸和碳纳米管依次溶入到乙二醇溶剂中，每种前驱体都是待前一种完全溶解并形成透明溶液后才加入。待除碳纳米管外的所有前驱体都溶解后，将该溶液置于含有聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中，填充率为 90％，将高压反应釜密封，通入高纯 Ar 气，开启超声装置，用 1 小时从室温升至 80℃，在 80℃恒温 2 个小时，之后用 1 个小时升至 200℃，在 200℃恒温 24 小时，之后用 10 个小时降至室温。关闭超声装置，打开反应釜，用离心的办法将沉淀分离出来，用乙醇和丙酮先后各清洗 3 次，将沉淀在真空烘箱中以 60℃烘 10 个小时，所得干燥粉末即为具有片球微结构形貌和橄榄石晶体结构的

纯相 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$，将其在高纯 Ar 气保护之下进行退火（步骤如下：将上述步骤制备所得的干燥粉末置于管式炉中，通入高纯 Ar 气，在室温保持 4 小时后，用 1 小时升至 250℃，在 250℃恒温 3 个小时，之后用 1 小时升至 650℃，在 650℃恒温 5 个小时，再用 10 小时降至室温，停止通气，取出粉末），即得到有纳米碳层包覆的片球微结构的纯相的橄榄石型 $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$。采用 XRD，SEM，TEM，恒电流充放电仪进行测试，其一次颗粒 (010) 方向的平均厚度、二次颗粒平均粒径、含碳量、首周放电容量以及首周放率，所得数据参见表 1。

[0056] 实施例 4：制备本发明的用于二次锂电池的具有片球微结构形貌的橄榄石型氮掺杂磷酸盐正极材料 $Li_{1.1}FePO_{3.9}N_{0.1}$

[0057] 本发明的橄榄石型 $Li_{1.1}FePO_{3.9}N_{0.1}$ 可以通过以下步骤制备，首先按照摩尔比 1.1 ： 1 ： 1 ： 1.1 ： 0.1 ： 0.1 称取 $LiOH \cdot H_2O$、H_3PO_4、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、$(NH_2)_2CO$（尿素）、抗坏血酸和碳纳米管依次溶入到乙二醇溶剂中，每种前驱体都是待前一种完全溶解并形成透明溶液后才加入。待除碳纳米管外的所有前驱体都溶解后，将该溶液置于含有聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中，填充率为 90％，将高压反应釜密封，通入高纯 Ar 气，开启超声装置，用 1 个小时升至 200℃，在 200℃恒温 24 小时，之后用 10 个小时降至室温。关闭超声装置，打开反应釜，用离心的办法将沉淀分离出来，用乙醇和丙酮先后各清洗 3 次，将沉淀在真空烘箱中以 60℃烘 10 个小时，所得干燥粉末即为具有片球微结构形貌磷酸盐 $Li_{1.1}FePO_4(OH)_{0.1}$，将其在高纯 Ar 气保护之下进行退火（步骤如下：将上述步骤制备所得的干燥粉末置于管式炉中，通入比例为 1 ： 1（体积）的氨氮混合气，在室温保持 4 小时后，用 1 小时升至 250℃，在 250℃恒温 3 个小时，之后用 1 小时升至 650℃，在 650℃恒温 5 个小时，再用 10 小时降至室温，停止通气，取出粉末），即得到有纳米碳层包覆的具有片球微结构的橄榄石型氮磷酸盐 $Li_{1.1}FePO_{3.9}N_{0.1}$。采用 XRD，SEM，TEM，恒电流充放电仪进行测试，其一次颗粒 (010) 方向的平均厚度、二次颗粒平均粒径、含碳量、首周放电容量以及首周放率，所得数据参见表 1。

[0058] 实施例 5：制备本发明的用于二次锂电池的具有片球微结构的橄榄石型 Na 掺杂磷酸铁锂材料 $LiFe_{0.95}Na_{0.05}PO_4$

[0059] 本发明的具有橄榄石型 Na 掺杂磷酸铁锂材料 $LiFe_{0.95}Na_{0.05}PO_4$ 可以通过以下步骤制备，首先按照摩尔比 1 ： 1 ： 0.95 ： 0.025 ： 1.2 ：和碳纳米管 0.1 称取 $LiOH \cdot H_2O$、H_3PO_4、$MnSO_4 \cdot 7H_2O$、Na_2SO_4、$(NH_2)_2CO$（尿素）、抗坏血酸和碳纳米管依次溶入到乙二醇溶剂中，每种前驱体都是待前一种完全溶解并形成透明溶液后才加入。待除碳纳米管外所有前驱体都溶解后，将该溶液置于含有聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中，填充率为 90％，将高压反应釜密封，通入高纯 Ar 气，开启超声装置，用 1 小时从室温升至 80℃，在 80℃恒温 2 个小时，之后用 1 个小时升至 200℃，在 200℃恒温 24 小时，之后用 10 个小时降至室温。关闭超声装置，打开反应釜，用离心的办法将沉淀分离出来，用乙醇和丙酮先后各清洗 3 次，将沉淀在真空烘箱中以 60℃烘 10 个小时，所得干燥粉末即为具有片球微结构形貌和橄榄石晶体结构的纯相 $LiFe_{0.95}Na_{0.05}PO_4$，将其在高纯 Ar 气保护之下进行退火（步骤如下：将上述步骤制备所得的干燥粉末置于管式炉中，通入高纯 Ar 气，在室温保持 4 小时后，用 1 小时升至 250℃，在 250℃恒温 3 个小时，之后用 1 小时升至 650℃，在 650℃恒温 5 个小时，再用 10 小时降至室温，停止通气，取出粉末），即得到有纳米碳层包覆的具有片球微结构的纯相的橄榄石型 $LiFe_{0.95}Na_{0.05}PO_4$。采用 XRD，SEM，TEM，恒电流充放电仪进行测试，其一次颗粒 (010) 方向的平均厚度、二次颗粒平均粒径、含碳量、首周放电容量以及首周放率，所得数据参见

表 1。

[0060] 实施例 6：制备本发明的用于二次锂电池的片球微结构的橄榄石型氧空位磷酸铁锂材料 $LiFePO_{3.98}$

[0061] 本发明的具有橄榄石结构的 $LiFePO_{3.98}$ 可以通过以下步骤制备，首先按照摩尔比 1 ： 1 ： 1 ： 1.2 ： 0.1 ： 0.1 称取 $LiOH \cdot H_2O$、H_3PO_4、$MnSO_4 \cdot 7H_2O$、$(NH_2)_2CO$（尿素）、抗坏血酸和碳纳米管依次溶入到乙二醇溶剂中，每种前驱体都是待前一种完全溶解并形成透明溶液后才加入。待除碳纳米管外所有前驱体都溶解后，将该溶液置于含有聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中，填充率为 90％，将高压反应釜密封，通入高纯 Ar 气，开启超声装置，用 1 小时从室温升至 80℃，在 80℃恒温 2 个小时，之后用 1 个小时升至 200℃，在 200℃恒温 24 小时，之后用 10 个小时降至室温。关闭超声装置，打开反应釜，用离心的办法将沉淀分离出来，用乙醇和丙酮先后各清洗 3 次，将沉淀在真空烘箱中以 60℃烘 10 个小时，所得干燥粉末即为具有片球微结构的纯相的橄榄石型 $LiFePO_4$，将其在 Ar/H_2 混合气（H_2 占体积 8％）保护之下进行退火（步骤如下：将上述步骤制备所得的干燥粉末置于管式炉中，通入 Ar/H_2 混合气，在室温保持 4 小时后，用 1 小时升至 250℃，在 250℃恒温 3 个小时，之后用 1 小时升至 650℃，在 650℃恒温 5 个小时，再用 10 小时降至室温，停止通气，取出粉末），即得到有纳米碳层包覆的具有片球微结构形貌的橄榄石型 $LiFePO_{3.98}$。采用 XRD，SEM，TEM，恒电流充放电仪进行测试，其一次颗粒 (010) 方向的平均厚度、二次颗粒平均粒径、含碳量、首周放电容量以及首周放率，所得数据参见表 1。

[0062] 实施例 7-50：制备本发明的用于二次锂电池的具有片球微结构形貌和橄榄石晶体结构的掺杂磷酸盐材料 7-50

[0063] 制备方法与实施例 1-6 类似，所不同的是，制备了含不同掺杂元素和比例的掺杂 $LiMPO_4$ 基体材料，以及含氧空位的 $LiMPO_4$ 基体材料，其表达式可以写为 $Li_xA_aM_mB_bPO_zN_n$。其中 A 为 Na，Mg，Ti，V，Cr，Cu，Mn，Co，Ni，Zn，Ga，In，Ge，Ag，Hg，Au，Zr，Nb 或 W 中的至少一种；M 为 Fe，Co，Mn，Ni 或 V 中的至少一种；B 为 Li，Na，K，Ca，Mg，Ti，V，Cr，Cu，Mn，Co，Ni，Zn，Ga，In，Ge，Ag，Hg，Au，Zr，Nb，W 中的至少一种；且 M 与 B 不同时为一种元素；x，a，m，b，z，n 代表摩尔比，$0.9 \leqslant x \leqslant 4$，$0 \leqslant a \leqslant 0.1$，$0.5 \leqslant m \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$3 \leqslant z \leqslant 4$，$0 \leqslant n \leqslant 1$。同时采用 XRD，SEM，TEM，BET，恒电流充放电仪进行测试，其平均粒径、平均孔径、含碳量、首周放电容量以及首周放率，所得数据参见表 1。

[0064] 表 1 具有片球微结构形貌的橄榄石型磷酸盐正极材料的主要特征

[0065]

实施例	具有片球微结构的橄榄石型过渡金属磷酸盐				放电容量	首周效率
	化学式	一次片状颗粒（010）方向平均粒径	二次颗粒平均粒径	碳含量		
1	$LiFePO_4$	70 nm	10μm	3%	165mAh/g	99%
2	$LiMnPO_4$	80 nm	5μm	8%	100mAh/g	80%
3	$LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$	75 nm	15μm	7%	125mAh/g	95%
4	$Li_{1.1}FePO_{3.9}N_{0.1}$	50 nm	7μm	1%	130mAh/g	92%
5	$LiFe_{0.95}Na_{0.05}PO_4$	20 nm	20μm	4%	155mAh/g	93%
6	$LiFePO_{3.98}$	40 nm	3μm	4%	140mAh/g	90%
7	$Li_{0.9}Zr_{0.1}Fe_{0.9}Mg_{0.1}PO_{3.9}N_{0.17}$	80 nm	2μm	6%	144mAh/g	85%
8	$Li_{0.95}Na_{0.05}Fe_{0.9}Cr_{0.067}PO_{3.99}N_{0.01}$	25 nm	1μm	20%	125mAh/g	89%
9	$Li_{0.95}Nb_{0.01}Fe_{0.9}Cu_{0.1}PO_{3.99}N_{0.1}$	63 nm	0.7μm	15%	110mAh/g	90%
10	$Li_{0.95}W_{0.01}Fe_{0.9}Ni_{0.1}PO_{3.99}N_{0.01}$	40 nm	16μm	2%	137mAh/g	88%
11	$LiMg_{0.05}Fe_{0.9}Zn_{0.1}PO_{3.9}N_{0.1}$	15 nm	3μm	23%	122mAh/g	87%
12	$Li_{0.92}Ge_{0.06}Fe_{0.9}Na_{0.2}PO_{3.9}N_{0.12}$	70 nm	8μm	9%	115mAh/g	90%
13	$Li_{0.95}V_{0.02}Fe_{0.9}Ag_{0.2}PO_{3.9}N_{0.1}$	14 nm	14μm	14%	100mAh/g	95%
14	$Li_{0.95}Co_{0.02}Fe_{0.9}Cu_{0.1}PO_{3.9}N_{0.1}$	30 nm	9μm	0.2%	154mAh/g	92%
15	$Li_{0.95}Ga_{0.02}Fe_{0.7}V_{0.2}PO_{3.9}N_{0.1}$	80 nm	5μm	4%	120mAh/g	97%
16	$LiCu_{0.1}Co_{0.7}In_{0.2}PO_{3.4}N_{0.43}$	100 nm	24μm	6%	148mAh/g	88%
17	$Li_{1.1}Mn_{0.8}Zr_{0.1}PO_{3.9}N_{0.1}$	47 nm	1μm	9%	160mAh/g	90%
18	$Li_{1.1}Ni_{0.75}Nb_{0.1}PO_{3.9}N_{0.1}$	68 nm	27μm	2.6%	130mAh/g	91%
19	$Li_{1.8}FePO_4N$	90 nm	7μm	7.2%	160mAh/g	92%
20	$Li_{0.95}Na_{0.05}$	42 nm	40μm	16%	109mAh/g	86%

[0066]

	$Fe_{0.9}Co_{0.1}PO_{3.99}N_{0.01}$					
21	$Li_{1.8}Co_{0.1}FePO_3N$	35 nm	0.2μm	0.9%	155mAh/g	93%
22	$Li_{1.04}Cr_{0.02}Fe_{0.5}Mn_{0.5}PO_{3.9}N_{0.1}$	60 nm	6μm	3%	100mAh/g	85%
23	$Li_{0.96}Ti_{0.05}Fe_{0.9}Ca_{0.1}PO_{3.9}N_{0.12}$	50 nm	5μm	4.9%	133mAh/g	95%
24	$Li_{0.94}Hg_{0.08}$ $Fe_{0.9}Li_{0.2}PO_{3.98}N_{0.02}$	20 nm	11μm	9.7%	150mAh/g	94%
25	$Li_{0.94}Au_{0.08}$ $Fe_{0.9}K_{0.2}PO_{3.98}N_{0.02}$	180 nm	3μm	2%	130mAh/g	88%
26	$Li_{0.95}Mn_{0.02}$ $Fe_{0.9}Hg_{0.2}PO_{3.9}N_{0.1}$	60 nm	5μm	4.2%	146mAh/g	89%
27	$Li_{0.95}Ni_{0.02}Fe_{0.9}Au_{0.2}PO_{3.9}N_{0.1}$	70 nm	8μm	6%	128mAh/g	93%
28	$Li_{0.95}In_{0.02}Fe_{0.7}Ga_{0.2}PO_{3.9}N_{0.1}$	30 nm	15μm	1%	110mAh/g	96%
29	$LiZn_{0.05}Fe_{0.8}Ti_{0.1}PO_{3.9}N_{0.1}$	55 nm	10μm	7%	125mAh/g	98%
30	$Li_{1.1}Fe_{0.8}Ge_{0.1}PO_{3.9}N_{0.1}$	42 nm	12μm	3%	128mAh/g	94%
31	$Li_{1.1}V_{0.5}W_{0.1}PO_{3.9}N_{0.1}$	25 nm	9μm	24%	157mAh/g	91%
32	$LiFePO_{3.998}$	64 nm	3μm	9%	160mAh/g	95%
33	$LiFePO_{3.7}$	85 nm	8μm	4.1%	165mAh/g	93%
34	$LiFePO_{3.5}$	30 nm	2μm	8%	148mAh/g	95%
35	$LiFePO_{3.97}N_{0.02}$	175 nm	40μm	5%	164mAh/g	91%
36	$LiFePO_{3.25}N_{0.5}$	190 nm	45μm	17%	120mAh/g	89%
37	$LiFePO_3N_{0.5}$	30nm	7μm	8%	108mAh/g	90%
38	$LiFe_{0.9}Na_{0.1}PO_{3.95}$	100 nm	6μm	6.6%	161mAh/g	94%
39	$LiFe_{0.97}Li_{0.03}PO_{3.98}$	80 nm	4μm	4%	160mAh/g	96%
40	$LiFe_{0.95}K_{0.05}PO_{3.97}$	60 nm	3μm	3%	162mAh/g	97%
41	$LiFe_{0.9}Cu_{0.1}PO_{3.95}$	55 nm	7μm	20%	155mAh/g	92%
42	$LiFe_{0.95}Na_{0.05}PO_{3.925}N_{0.1}$	30 nm	0.5μm	22%	135mAh/g	91%
43	$LiFe_{0.9}Cu_{0.1}PO_{3.1}N_{0.5}$	85 nm	4μm	6%	150mAh/g	90%
44	$LiFe_{0.9}Ag_{0.1}PO_{3.6}N_{0.2}$	77 nm	6μm	7%	144mAh/g	88%
45	$LiFe_{0.97}Na_{0.03}PO_{3.8}N_{0.1}$	96 nm	10μm	9%	158mAh/g	96%
46	$LiCoPO_4$	100 nm	8μm	2%	110mAh/g	92%
47	$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$	60 nm	5μm	5%	100mAh/g	97%
48	$LiFe_{0.8}Co_{0.2}PO_4$	45 nm	2μm	10%	115mAh/g	90%

[0067]

49	$LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4$	30 nm	0.7μm	12%	150mAh/g	93%
50	$LiMn_{0.5}Co_{0.5}PO_4$	80 nm	8μm	3%	90mAh/g	89%

[0068] 实施例 51：本发明的三维微结构、碳包覆 $LiFePO_4$ 材料的电化学测量

[0069] 将三维微结构的 $LiFePO_4$ 正极材料（活性材料，由实施例 1 所制备）与乙炔黑和 5％聚偏氟乙烯 (PVDF) 的氮甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料（活性材料：乙炔黑：PVDF ＝ 80 ： 10 ： 10)，均匀涂敷于铝箔衬底上，然后在 100℃真空干燥 8 小时后，将所得的薄膜在 10MPa 压力下压紧，所得的薄膜厚度为约 100μm，裁减成 1×1cm 的电极片作为模拟电池的正极。同时以相同方法制备含有普通水热（该方法参见文献 J. Chen, S. Wang, M. Stanley, Journal of Power Sources, 174(2007), 442-448) 制备片状、无碳包覆材料以及片状、含碳包覆材料的正极作为对比。

[0070] 模拟电池的负极使用锂片，电解液为 1mol $LiPF_6$ 溶于 1L EC 和 DMC 的混合溶剂中（体积比 1 ： 1)。将两种正极分别与负极、电解液、隔膜在氩气保护的手套箱内组装成模拟电池。

[0071] 模拟电池的电化学测试步骤：

[0072] 以 C/10 的倍率将模拟电池充电至 4.2V 然后以相同倍率电流放电至 2.6V。所得充放电曲线见图 5，其中在 C/10 倍率下，所放出的容量以片球微结构 $LiFePO_4$（本发明的正极材料）的质量计算达到 160mAh/g，而普通水热制备的片状、碳包覆 $LiFePO_4$ 材料在相同测试条件下的容量只有 120mAh/g，普通水热制备的片状、无碳包覆 $LiFePO_4$ 材料在相同测试条件下的容量只有 70mAh/g，由此可知，本发明的微结构材料在相同倍率下的容量远高于普通水热，未包碳的正极材料以及普通水热，包碳的正极材料。

[0073] 另外，分别以 10C、5C、2C、1C、0.5C、0.2C 和 0.1C 的倍率将模拟电池充电至 4.2V 然后以相同倍率电流放电至 2.6V。所得充放电曲线见图 6，由该图可以看出，由于本发明的微结构材料具有便于锂离子脱嵌的形貌以及碳纳米管和表面碳层构成的导电网络，改善了橄榄石型磷酸盐材料的电子电导和离子电导，使得材料在较大电流的充放电下仍具有较高的容量，能够在一些需要高功率动力电池的设备中得到应用，如电动工具、电动汽车、混合动力车、电动鱼雷、储能电源等。

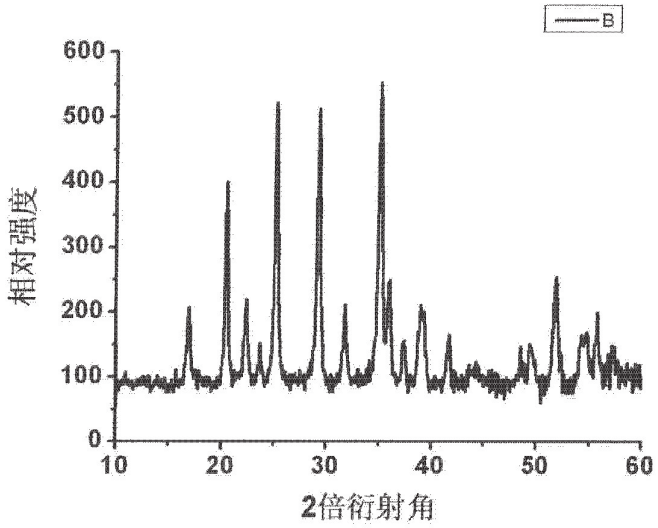

B
600
500
400
300
200
100
0
相对强度
10
20
30
40
50
60
2倍衍射角

图 1

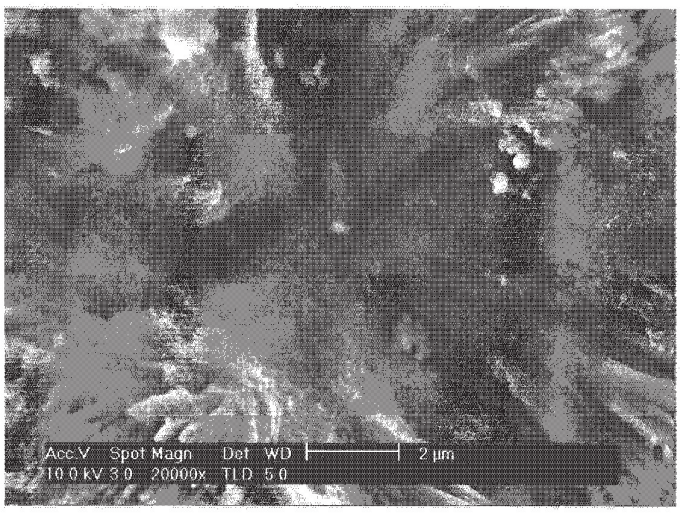

Acc.V Spot Magn Det WD 2 μm
10.0 kV 3.0 20000x TLD 5.0

图 2

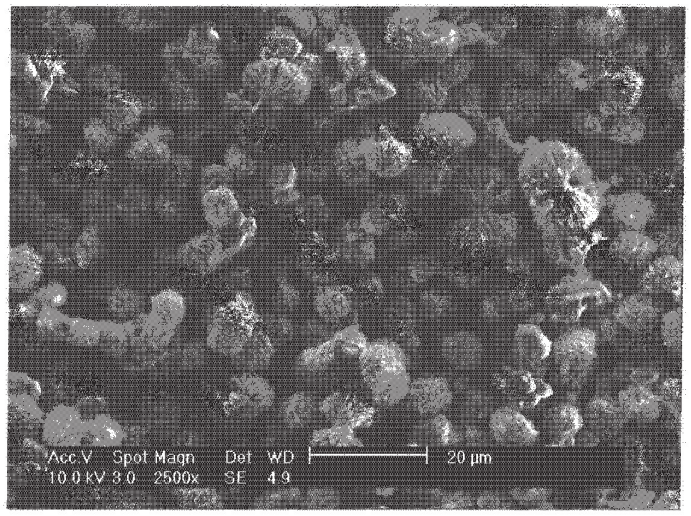


图 3

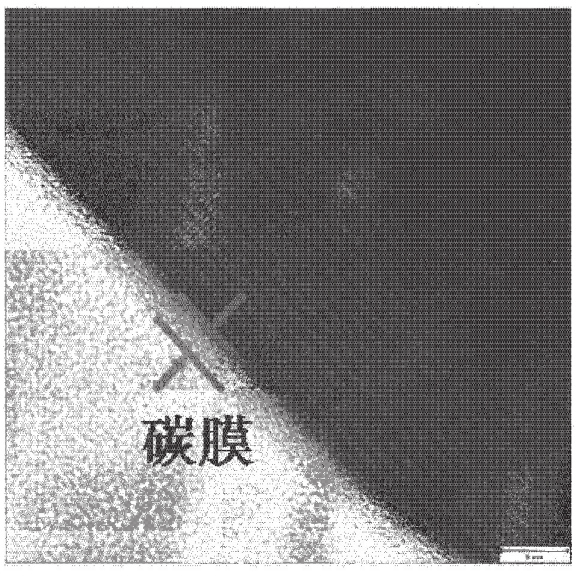


图 4

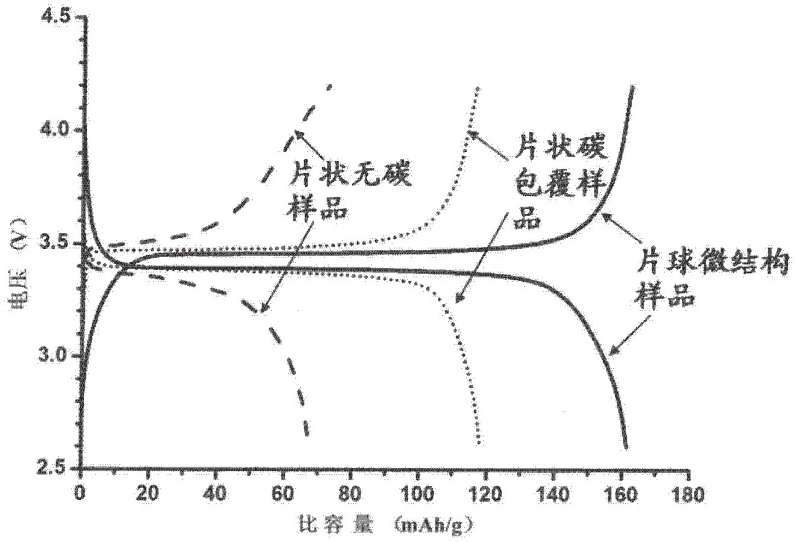

4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
电压 (V)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
比容量 (mAh/g)
片状无碳样品
片状碳包覆样品
片球微结构样品

图 5

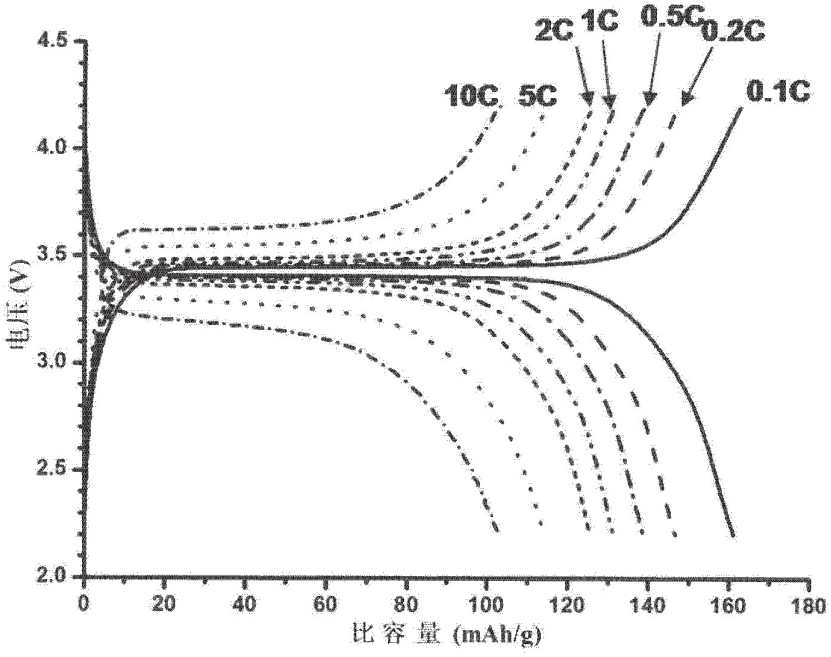

4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
电压 (V)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
比容量 (mAh/g)
10C
5C
2C
1C
0.5C
0.2C
0.1C

图 6