

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810120092.1

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年2月11日

[11] 公开号 CN 101364643A

[22] 申请日 2008.7.18

[21] 申请号 200810120092.1

[71] 申请人 杭州赛诺索欧电池有限公司

地址 311200 浙江省杭州市萧山区通惠北路  
28号创业中心504室

[72] 发明人 龚金保 余爱水 戴康泉 王伯良  
王叶滔 陆越兴 卢宇驰 萧张兴

[74] 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公司

代理人 俞润体

权利要求书3页 说明书21页

[54] 发明名称

一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种二次锂电池正极材料，尤其是涉及一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料及其制备方法。其主要是解决现有技术所存在的包覆炭层和磷酸铁锂表面的结合强度不够高，产品振实密度偏低，粒径生长速度快且分布不均匀集中，磷酸铁锂电性能和产品质量一致性较差等的技术问题。本发明化学式为： $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{1-y}\text{N}_y\text{P}_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_4 \cdot \xi \text{B}_2\text{O}_3/\text{C}$  或  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{1-y}\text{N}_y\text{P}_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_4 \cdot \zeta \text{LBO}_2/\text{C}$ ，步骤为：在装有溶剂的球磨罐中，加入硼酸酯表面活性剂或/和助熔剂，搅拌均匀，再分别加入铁源化合物、锂源化合物、磷源化合物和炭包覆炭源进行混合；蒸干溶剂后将固体粉末在惰性气体的保护下进行烧结，降温后取出，经粉碎、分级后得到成品。

1. 一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其特征在于化学式为:  
 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{1-y}\text{N}_y\text{P}_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_4 \cdot \xi\text{B}_2\text{O}_3/\text{C}$  或  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{1-y}\text{N}_y\text{P}_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_4 \cdot \zeta\text{LiBO}_2/\text{C}$ , 体相掺杂在锂位的金属元素 M 为 Mg、Ca、Zn、Al、Cr、V、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种,  $0 \leq x \leq 0.1$ ; 体相掺杂在铁位的金属元素 N 为 Li、Cu、Mg、Ca、Mn、Ni、Co、Zn、Al、Cr、V、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种,  $0 \leq y \leq 0.1$ ; 硅元素体相掺杂在磷位,  $0 \leq z \leq 0.5$ ;  $0.006 \leq \xi \leq 0.25$ ,  $0.01 \leq \zeta \leq 0.5$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{LiBO}_2$  以非晶态存在于磷酸铁锂的表面, 且与导电炭材料相混合, 炭材料占含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的重量比为 0.1~10%。

2. 一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法, 其特征在于:

a. 在装有溶剂的球磨罐中, 加入硼酸脂表面活性剂或/和助熔剂, 硼酸脂表面活性剂占固体原材料总质量的 0.05~5%, 充分搅拌均匀, 再分别加入化学计量比的铁源化合物、锂源化合物、磷源化合物和炭包覆炭源进行一次球磨混合;

b. 蒸干溶剂后, 将得到的固体粉末在惰性气体的保护下加热处理进行烧结, 待温度降至室温后取出, 经粉碎、分级后得到含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其中包覆炭占含硼磷酸铁锂/炭复合材料的重量比为 0.1~10%。

3. 根据权利要求 2 所述的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法, 其特征在于所述的步骤 b 由步骤 b' 替换:

b'. 蒸干溶剂后, 将得到的固体粉末在惰性气体的保护下加热处理进行第一次烧结, 待温度降至室温后取出, 再次放入球磨罐中, 在不加或加入硼酸脂表面活性剂或/和助熔剂情况下进行二次球磨, 蒸干溶剂后将得到的固体粉末在惰性气氛保护下加热处理进行第二次烧结, 经粉碎分级得到含硼的磷酸铁锂/

炭复合材料，其中包覆炭占含硼磷酸铁锂/炭复合材料的重量比为 0.1~10%。

4. 根据权利要求 2 所述的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法，其特征在于所述的步骤 a 中加入的硼酸脂表面活性剂为硼酸单脂、硼酸双脂、硼酸三脂、四配位螺环硼酸脂及它们的衍生物中的至少一种。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法，其特征在于所述助熔剂为硼化合物、碱金属氟化物中的至少一种；所述的硼化合物为  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ 、 $LiBO_2$  或高温分解能形成  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ 、 $LiBO_2$  的含硼化合物；碱金属氟化物为氟化锂。

6. 根据权利要求 2 所述的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法，其特征在于所述的步骤 a 中在加入化学计量比的铁源化合物、锂源化合物、磷源化合物、炭包覆炭源时，同时还加入了掺杂元素化合物。

7. 根据权利要求 2 所述的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法，其特征在于所述的铁源化合物为氧化亚铁、三氧化二铁、四氧化三铁、草酸亚铁、草酸铁或磷酸亚铁、磷酸铁中的至少一种；所述的锂源化合物为碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、磷酸锂和磷酸二氢锂中的至少一种；所述的磷源化合物为磷酸、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二胺、磷酸二氢胺中的至少一种；炭包覆炭源为高分子化合物或高分子化合物与纳米碳管、乙炔黑、碳黑类导电添加剂的混合物中的至少一种。

8. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法，其特征在于所述的惰性气体为氮气、氩气、氨气中的至少一种，或者是氮气、氩气、氨气与体积占 15%以下的氢气形成的混合气体中的至少一种。

9. 根据权利要求 2 所述的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法，其特征在于所述的步骤 b 中烧结的温度为 550~850℃，烧结时间为 1~30 小时。

10. 根据权利要求 3 所述的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法，其特征在于所述的步骤 b' 中第一次烧结的温度为 300~550℃，第二次烧结的温度为 550~850℃，第一次与第二次烧结时间分别为 1~30 小时。

## 一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料及其制备方法

## 技术领域

本发明涉及一种二次锂电池正极材料，尤其是涉及一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料及其制备方法。

## 背景技术

自从上世纪 90 年代初 Sony 公司首先在市场上推出锂离子电池以来，锂离子电池就以其高工作电压（相对金属锂 3 伏以上）、高比能量、低自放电率、无记忆效应和优异的循环稳定性等优点成为移动通讯、笔记本电脑和照相（摄像）机等小型电子设备的首选电源。目前锂离子电池的应用范围已扩大到电动工具、矿灯、电动自行车、电动汽车、混合动力车、卫星和武器装备等的大容量、高功率的电源，具有非常巨大的市场前景。大容量、高功率锂离子电池应用的关键是开发出价廉、环保、高安全性、具有优异的高倍率特性和循环稳定性的电极材料。1997 年美国 John B. Goodenough 等人报道了基于磷酸根多阴离子具有橄榄石结构的磷酸铁锂材料（1、A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 144 (4), 1188 (1997); 2、US Patent No. 5,910,382），该材料理论放电容量 170mAh/g，放电电压约 3.4 伏（相对金属锂），突出的优点是安全性和循环稳定性好于目前已知的所有锂离子电池正极材料，并且价廉、无污染，很适合做大容量和高功率锂离子电池的正极材料。但也存在电子和离子导电率低的明显缺点（室温下只有约  $10^{-10}\text{Scm}^{-1}$ ，参见：C. Delacourt, L. Laffond, R. Bouchet, C. Wurm, J-B. Leriche, M. Morcrette, J-M. Tarascon, C. Masquelier, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152(5) (2005) A913），因此他们当时以  $0.05\text{mA/cm}^2$  小电流密度放电，容量只能达到约 110mAh/g。为克服以上缺点，他们发现采用炭包覆、铁位掺杂高价金属离子和用其它四面体阴离子部分替代磷酸根等方法能有效提高磷酸铁锂的电子和离子电导率，从而使放电容量和倍率特性大幅度提高（1、N. Ravet,

J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, in: Proceedings of the 196th ECS Meeting, Honolulu, October 1999; 2、US Patent No. 5,910,382, US Patent No. 6085015, US Patent No. 6391493B1, US Patent No. 6514640B1)。

2002年美国麻省理工学院的 Yet - Ming Chiang 等发现在锂位掺杂+2 价以上金属离子可以将电子导电率提高最大达到八个数量级,从而大幅度提高了磷酸铁锂的倍率充放电特性 (1、Sung - Yoon Chung, Jason T. Bloking and Yet - Ming Chiang, Nature Materials, 2002 No. 1 pp:123 - 128; 2、Yet - Ming Chiang, Sung - Yoon, Jason T. Bloking, Anna M. Andersson, US Patent Application No. 2004/0005265A1, Jan. 8, 2004)。他们认为,在锂位掺杂高价金属离子会造成锂位或铁位产生正离子空位,使同一相内存在不同价态的  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  离子,形成 p-型半导体。为提高锂离子在磷酸铁锂颗粒内部的扩散速度,他们将锂位掺杂的磷酸铁锂颗粒作成纳米级,使电子、离子导电率大幅度提高,磷酸铁锂材料的高倍率特性得以实现 (1、Yet - Ming Chiang, Anthony E. Pullen, Nonglak Meethong, US 2007/0292747A1; 2、US Patent No. 7338734)。

有实验测试证明,通过掺杂提高磷酸铁锂的电子/离子导电率不超过一个数量级,而表面炭包覆提高电子导电率的效果要显著得多 (C. Wang, J. Hong, “Ionic / Electronic Conducting Characteristics of  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Materials - The Determining Factors for High Rate Performance”, Electrochemical and Solid - State Letters, 10(3) A65 - A69(2007)。因此,表面包覆炭材料是目前提高磷酸铁锂电子导电性常用的方法。并且有大量的实验证明:高分子热解炭包覆磷酸铁锂的效果好于乙炔黑类炭材料,制备温度也较低;高分子热解炭中含  $\text{SP}^2$  杂化的碳成份愈高,对磷酸铁锂电性能的提高愈有利,选择二茂铁和硝酸铁等作催化剂有利于提高热解炭中  $\text{SP}^2$  杂化碳成份的含量,降低热解炭中 H/C 原子比,因而大幅度提高包覆炭材料的电子导电性和磷酸铁锂的电性能 (1、N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, J. B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, and C. M. Julien, *Chemistry of Materials* 19(2007) 2595 - 2602; 2、Marca M. Doeff, James D. Wilcox, Robert Kostecki, Grace Lau, *Journal of Power Sources* 163(2006) 180-184; 3、James D. Wilcox, Marca M. Doeff, Marek Marcinek, and Robert Kostecki, *Journal*

of the *Electrochemical Society*, Vol. 154(5) (2007) A389 - A395. ). 在原材料中加入少量催化剂氧化钒, 也能促进磷酸铁锂表面高分子等含炭物质的还原, 产生游离炭并提高包覆炭层中  $SP^2$  杂化炭成份的含量, 同时促进  $FeP$ ,  $Fe_2P$ ,  $Fe_3P$  等具有高电子导电性物质的生成, 因而大幅度提高磷酸铁锂的电性能 (US Patent No. 7282301B2)。

以上技术为提高磷酸铁锂的电子和离子导电性打下了理论基础, 但在实际制备磷酸铁锂过程中需要突破许多其它技术难点。这些技术难点主要包括:

- 1、原材料超细粉碎、均匀分散和混合技术, 这是保证制备具有优异电性能的纯相磷酸铁锂的前提条件。和现有锂离子电池正极材料  $LiCoO_2$ 、 $Li(Mn_xNi_yCo_{1-x-y})O_2$  ( $0 < x, y < 1$ ) 和间晶石  $LiMn_2O_4$  等相比, 磷酸铁锂的电子/离子导电率要低得多, 必须将它的一次粒子粒径降低到  $3.1\mu m$  以下才能保证良好的电性能 (US Patent No. 814764B2)。因此, 用于制备磷酸铁锂的原材料粒径必须足够细小, 这给原材料超细粉碎、均匀分散和混合技术带来了新的难度;
- 2、由于磷酸铁锂一次粒子粒径细小, 表面包覆炭含量不能太高, 否则会显著降低材料的振实密度以及锂离子在电解液和磷酸铁锂颗粒界面间的传输速度; 表面炭含量也不能太低, 否则难以达到显著提高磷酸铁锂材料的电子导电率的目的。并且由于包覆炭与磷酸铁锂结构之间不匹配, 要实现具有高电子导电率的包覆炭在磷酸铁锂表面的均匀包覆, 并且保证包覆炭层和磷酸铁锂表面有足够的结合强度等难度很大。包覆炭层和磷酸铁锂表面如果有足够的结合强度, 一方面可以有效抑制电池充放电过程中正极极片内导电炭之间的团聚, 这是很多电池电性能失效的原因之一 (Marie Kerlau, Marek Marcinek, Robert Kostecki, "Diagnostic Evaluation of Detrimental Phenomena in  $^{13}C$  - labeled Composite cathodes for Li-ion batteries", Abstract #14 in International Meeting on Lithium Battery 2006 (France)); 另一方面也有利于材料高温烧成后进入粉碎分级工序时, 尽可能避免对磷酸铁锂表面包覆炭层的破坏;
- 3、原材料的选择会影响材料烧结温度和产品相的纯度, 也会影响产业化实现的难易程度;
- 4、原材料粉碎后的粒径大小及其分布直接关系到它们之间的反应活性, 并因此筛选合适的烧结方式、烧结温度和时间以便得到合适粒径大小及其分布、晶

体结构完整程度趋于一致的产品对提高磷酸铁锂的综合性能至关重要；5、由于磷酸铁锂粒径细小，且一般情况下表面包覆有密度更低的炭材料，导致产品的振实或压实密度偏低，影响电池极片的制作质量，因而影响到电池的性能。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料及其制备方法，其主要是解决现有技术所存在的原材料超细粉碎、均匀分散和混合技术较为困难，包覆炭层和磷酸铁锂表面的结合强度不够高，粉碎分级工序会对磷酸铁锂表面的包覆炭层造成破坏，产品振实密度偏低，烧结温度较高导致的粒生长速度快且分布不均匀集中，磷酸铁锂晶体结构完整程度难以趋于一致，磷酸铁锂电性能和产品质量一致性较差等的技术问题。

本发明的上述技术问题主要是通过下述技术方案得以解决的：

本发明的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料，其特征在于化学式为：

$\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{1-y}\text{N}_y\text{P}_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_4 \cdot \xi \text{B}_2\text{O}_3/\text{C}$  或  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{1-y}\text{N}_y\text{P}_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_4 \cdot \zeta \text{LiBO}_2/\text{C}$ ，体相掺杂在锂位的金属元素 M 为 Mg、Ca、Zn、Al、Cr、V、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种， $0 \leq x \leq 0.1$ ；体相掺杂在铁位的金属元素 N 为 Li、Cu、Mg、Ca、Mn、Ni、Co、Zn、Al、Cr、V、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种， $0 \leq y \leq 0.1$ ；硅元素体相掺杂在磷位， $0 \leq z \leq 0.5$ ； $0.006 \leq \xi \leq 0.25$ ， $0.01 \leq \zeta \leq 0.5$ ； $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{LiBO}_2$  以非晶态存在于磷酸铁锂的表面，且与导电炭材料相混合，炭材料占含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的重量比为 0.1~10%。

磷酸铁锂可以是未掺杂或体相掺杂的磷酸铁锂，掺杂位置可以在锂位、铁位、磷位中的至少一种位置。在磷酸铁锂材料的表面包覆有非晶态的  $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{LiBO}_2$ ，且它们与  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{1-y}\text{N}_y\text{P}_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_4$  的摩尔比  $\xi$  或  $\zeta$  分别为  $0.006 \leq \xi \leq 0.25$  或  $0.01 \leq \zeta \leq 0.5$ ，优选为  $0.03 \leq \xi \leq 0.15$  或  $0.05 \leq \zeta \leq 0.3$ 。在非晶态的  $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{LiBO}_2$  中混合有导电炭材料，且炭材料占含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的重量比为 0.1~10%，优选为 0.5 ~ 5%。

本发明的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料的制备方法，其特征在于：

a. 在装有溶剂的球磨罐中，加入硼酸脂表面活性剂或/和助熔剂，硼酸

脂表面活性剂占固体原材料总质量的 0.05~5%，充分搅拌均匀，再分别加入化学计量比的铁源化合物、锂源化合物、磷源化合物和炭包覆炭源进行一次球磨混合；

b. 蒸干溶剂后，将得到的固体粉末在惰性气体的保护下加热处理进行烧结，待温度降至室温后取出，经粉碎、分级后得到含硼的磷酸铁锂/炭复合材料，其中包覆炭占含硼磷酸铁锂/炭复合材料的重量比为 0.1~10%。

步骤 a 中的溶剂为有机溶剂、水或有机溶剂和水的混合溶剂，优选为有机溶剂。硼酸脂表面活性剂占固体原材料总质量的 0.05~5%，优选为 0.5~2.5%。在所述的添加量范围内，硼酸脂表面活性剂可以有效防止液相球磨过程中颗粒之间的团聚，与不加时相比，在球磨浆料中加入硼酸脂表面活性剂带来的有益效果包括：1、在相同的球磨条件下原材料的平均粒径可以研磨得更小，原材料分散、混合得更加均匀，为制备粒径细小的磷酸铁锂/炭复合材料还并提高产品性能和质量均匀一致性创造必要条件；2、在原材料球磨至粒径相同的情况下，浆料中固体含量可以提高，提高球磨效率、节约能源；3、由于在相同的球磨条件下原材料的平均粒径可以研磨得更小，经干燥后得到粒径更小、反应活性更高的干燥粉体，因而制备磷酸铁锂/炭复合材料的温度可以更低，时间可以更短；3、硼酸脂表面活性剂在高温惰性气氛保护下的分解产物为  $B_2O_3$  和挥发性烷烃等气体，残留的  $B_2O_3$  可以作为助熔剂的成分，对降低磷酸铁锂/炭复合材料制备温度，提高振实密度是有益的。

作为优选，所述的步骤 b 由步骤 b' 替换：

b' . 蒸干溶剂后，将得到的固体粉末在惰性气体的保护下加热处理进行第一次烧结，待温度降至室温后取出，再次放入球磨罐中，在不加或加入硼酸脂表面活性剂或/和助熔剂情况下进行二次球磨，蒸干溶剂后将得到的固体粉末在惰性气氛保护下加热处理进行第二次烧结，经粉碎分级得到含硼的磷酸铁锂/炭复合材料，其中包覆炭占含硼磷酸铁锂/炭复合材料的重量比为 0.1~10%，优选为 0.5 ~ 5%。

作为优选，所述的硼酸脂表面活性剂为硼酸单脂、硼酸双脂、硼酸三脂、四配位螺环硼酸脂及它们的衍生物中的至少一种，其加入量占固体原材料总

质量的 0.05~5%，优选为 0.5~2.5%。硼酸脂表面活性剂更优选为非离子型空间位阻型高分子硼酸脂表面活性剂。

所述助熔剂为硼化合物、碱金属氟化物中的至少一种；所述的硼化合物优选为  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ 、 $LiBO_2$  或高温分解能形成  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ 、 $LiBO_2$  的含硼化合物；碱金属氟化物优选为氟化锂。助熔剂的使用量取决于制备出的含硼磷酸铁锂/炭复合材料的粒径和比表面积，粒径愈小，比表面积愈高，使用量愈高。其中，硼化合物助熔剂的加入量为其经高温处理得到的最后分解或反应产物  $B_2O_3$  或  $LiBO_2$  与磷酸铁锂的摩尔比  $\xi$  或  $\zeta$  分别为  $0.006 \leq \xi \leq 0.25$  或  $0.01 \leq \zeta \leq 0.5$ ，优选为  $0.03 \leq \xi \leq 0.15$  或  $0.05 \leq \zeta \leq 0.3$ ；碱金属氟化物的加入量按其与磷酸铁锂的摩尔比为 0.015~0.5:1，优选为 0.07~0.3。与不加助熔剂时相比，在本发明的原材料中加入助熔剂带来的有益效果有：1、降低材料烧结温度，控制晶体生长速度，在较低温度下制备出粒径细小的含硼磷酸铁锂炭复合材料；2、降低材料气孔率，提高原材料高温烧结时各部分受热均匀程度，有效避免杂相生成；3、提高振实密度，改善正极极片的加工性；4、提高磷酸铁锂与包覆炭层间的结合强度，避免或减少后续粉碎分级工序对磷酸铁锂表面包覆炭层的破坏，提高磷酸铁锂的电性能。

作为优选，所述的步骤 a 中在加入化学计量比的铁源化合物、锂源化合物、磷源化合物、炭包覆炭源时，同时还加入了掺杂元素化合物。掺杂元素化合物即是含有金属元素、硅元素的化合物。

作为优选，所述的铁源化合物为氧化亚铁、三氧化二铁、四氧化三铁、草酸亚铁、草酸铁或磷酸亚铁、磷酸铁中的至少一种；所述的锂源化合物为碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、磷酸锂和磷酸二氢锂中的至少一种；所述的磷源化合物为磷酸、磷酸锂、磷酸二氢锂、磷酸氢二胺、磷酸二氢胺中的至少一种；炭包覆炭源为高分子化合物或高分子化合物与纳米碳管、乙炔黑、炭黑类导电添加剂的混合物中的至少一种。

作为优选，所述的步骤 b 与 b' 中的惰性气体为氮气、氩气、氦气中的至少一种，或者是氮气、氩气、氦气与体积占 15% 以下的氢气形成的混合气体中的至少一种。

作为优选,所述的步骤 b 中烧结的温度为 550~850℃,烧结时间为 1~30 小时。

作为优选,所述步骤 b' 中的第一次烧结的温度为 300~550℃,第二次烧结的温度为 550~850℃,第一次与第二次烧结时间分别为 1~30 小时。

本发明具有原材料超细粉碎、均匀分散和混合技术较为简单、高效;包覆炭层和磷酸铁锂表面的结合强度较高,粉碎分级工序不会或较少对磷酸铁锂表面的包覆炭层造成破坏;磷酸铁锂炭复合材料的粒径细小、振实密度较高、综合性能较好等特点。

### 具体实施方式

下面通过实施例,对本发明的技术方案作进一步具体的说明。

实施例 1: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料,其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 820g 无水乙醇的球磨罐中,加入 3.540g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE(均重相对分子量  $M_w = 28400$ ),充分搅拌均匀,再分别加入 0.5 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.945g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖和 2.624g 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 进行混合;在混合后的固体粉末中加入 5mm 二氧化锆球,固体粉末与二氧化锆球的质量比为 1 : 8,以 300 转/分钟的速度搅拌球磨 7 小时;

b'. 蒸干乙醇后,将步骤 a 中产生的固体粉末在体积比为 92:8 的高纯氮气:氢气的混合气体保护下于 400℃ 加热处理进行烧结,加热处理程序为: 3 小时从室温升至 400℃,在 400℃ 保持 4 小时后降至室温,然后将固体粉末放入 420g 无水乙醇中,再加入 5mm 二氧化锆球以 300 转/分钟的速度进行二次球磨 2 小时,固体粉末与二氧化锆球的质量比为 1 : 8;蒸干溶剂后,在体积比为 92:8 的高纯氮气:氢气的保护下于 620℃ 加热处理进行烧结,加热处理程序为: 4 小时从室温升至 620℃,在 620℃ 保持 5 小时,2 小时降至室温,待温度降至室温后取出研磨过 300 目筛,得到含硼的磷酸铁锂/炭复合材料。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{B}_2\text{O}_3$  3.769 ×

$10^{-2}$  摩尔, 即  $\xi = 3.769 \times 10^{-2}$ 。

采用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 3.02%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.22\text{g/cm}^3$ , 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.632\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $4.16\mu\text{m}$ 。

将得到的含硼磷酸铁锂/炭复合材料与聚偏氟乙烯(PVDF)的 N - 甲基吡咯烷酮(NMP)溶液、乙炔黑混合制成浆料, 均匀涂敷于 Al 箔集流体上烘干, 滚压制成厚度约 100 微米的正极片, 磷酸铁锂: 导电炭: PVDF 的质量比为 86:6:8, 其中导电炭包括含硼磷酸铁锂表面包覆炭和加入的乙炔黑。然后从其中取出直径为 20mm 的圆片作为纽扣式 2430 型电池的正极, 用厚度 1mm 的金属锂片为负极, Celgard2400 为隔膜, 电解液为  $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC/DMC}$  (体积比 1: 1), 组装成半电池后在 2 - 4.2 V (相对金属锂) 以 0.2C (30mA/g) 恒流冲放电 10 次后, 充放电容量基本达到稳定, 以第 10 次循环时的放电容量作为 0.2C 下的放电容量。测试 0.2C 以上倍率下放电容量时, 先将电池以 0.2C 充电至 4.2V, 然后测试该倍率条件下的放电容量, 所有放电比容量数据均没有将磷酸铁锂表面包覆炭和硼化物助熔剂的质量计算在内。

实施例 2: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 820g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.583g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE (均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.535 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  39.531g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖和 0.070 摩尔  $\text{H}_3\text{BO}_3$  4.327g, 进行混合;

其余步骤同实施例 1。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{LiBO}_2$  0.070 摩尔, 即  $\zeta = 0.070$ 。激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.638\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为

4.21 $\mu\text{m}$ , HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂炭复合材料中炭含量为 2.97%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为 1.25g/cm<sup>3</sup>。

实施例 3: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

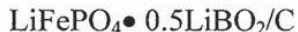
a. 向装有 820g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.688g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE (均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.5 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.945g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖和 17.405g 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 进行混合;

其余步骤同实施例 1。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{B}_2\text{O}_3$  0.25 摩尔, 即  $\xi = 0.25$ 。

采用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 2.92%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为 1.47g/cm<sup>3</sup>, 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为 0.637 $\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为 4.69 $\mu\text{m}$ 。

实施例 4: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 933g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 1.799g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE (均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.75 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  55.418g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 22.700g 葡萄糖和 0.5 摩尔  $\text{H}_3\text{BO}_3$  30.905g, 进行混合;

其余步骤同实施例 1。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{LiBO}_2$  0.5 摩

尔, 即  $\zeta = 0.5$ 。激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.631\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $4.62\mu\text{m}$ , HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂炭复合材料中炭含量为 3.25%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.41\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 5: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 933g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 1.792g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE (均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.5 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.945g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 65.965g 的葡萄糖和 2.624g 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 进行混合;

其余步骤同实施例 1。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{B}_2\text{O}_3$   $3.769 \times 10^{-2}$  摩尔, 即  $\xi = 3.769 \times 10^{-2}$ 。

激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.641\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $3.61\mu\text{m}$ , HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂炭复合材料中炭含量为 9.96%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 6: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 820g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.496g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE (均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.4 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  29.556g, 0.2 摩尔  $\text{LiF}$  5.188g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖和  $\text{B}_2\text{O}_3$  0.418g 进行混

合;

其余步骤同实施例 1。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $B_2O_3$  0.006 摩尔, 即  $\xi = 0.006$ 。用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 3.10%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.31g/cm^3$ , 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.629\mu m$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $3.75\mu m$ 。

实施例 7: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 820g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.463g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE (均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.25 摩尔  $Li_2CO_3$  18.473g, 0.5 摩尔  $LiF$  12.971g, 1.0 摩尔  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  179.900g, 1.0 摩尔  $NH_4H_2PO_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖和  $B_2O_3$  0.418g, 进行混合;

其余步骤同实施例 1。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $B_2O_3$  0.006 摩尔, 即  $\xi = 0.006$ 。用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 3.06%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.34g/cm^3$ , 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.620\mu m$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $3.81\mu m$ 。

实施例 8: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 818g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.543g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE (均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.49 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.206g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖和 0.005 摩尔  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1.611g 和 2.100g  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 进行混合; 在混合后的固体粉末中加入 5mm 二氧化锆球, 固体粉末与二氧化锆球的质量比为 1 : 8, 以 300 转/分钟的速度搅拌球磨 7 小时;

b'. 蒸干乙醇后, 将步骤 a 中产生的固体粉末在体积比为 92:8 的高纯氮气: 氢气的混合气体保护下于  $400^\circ\text{C}$  加热处理进行烧结, 加热处理程序为: 3 小时从室温升至  $400^\circ\text{C}$ , 在  $400^\circ\text{C}$  保持 4 小时后降至室温, 然后将固体粉末放入 420g 无水乙醇中, 再加入 5mm 二氧化锆球以 300 转/分钟的速度进行二次球磨 2 小时, 固体粉末与二氧化锆球的质量比为 1 : 8; 蒸干溶剂后, 在体积比为 92:8 的高纯氮气: 氢气的保护下于  $620^\circ\text{C}$  加热处理进行烧结, 加热处理程序为: 4 小时从室温升至  $620^\circ\text{C}$ , 在  $620^\circ\text{C}$  保持 5 小时, 2 小时降至室温, 待温度降至室温后取出研磨过 300 目筛, 得到含硼的  $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{0.005}\text{FePO}_4$ /炭复合材料。

其余步骤同实施例 1。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{B}_2\text{O}_3$   $3.016 \times 10^{-2}$  摩尔, 即  $\xi = 3.016 \times 10^{-2}$ 。用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 2.99%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ , 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.631\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $3.90\mu\text{m}$ 。

实施例 9: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 818g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.557g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE (均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加

入 0.49 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.206g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖, 0.005 摩尔  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1.611g 和 3.483g  $\text{LiBO}_2$ , 进行混合;

其余步骤同实施例 8。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{LiBO}_2$  0.070 摩尔, 即  $\zeta = 0.07$ 。用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 2.95%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ , 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.623\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $3.94\mu\text{m}$ 。

实施例 10: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 818g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.504g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE(均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.39 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  28.817g, 0.2 摩尔  $\text{LiF}$  5.188g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖, 0.005 摩尔  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1.611g 和  $0.418\text{g B}_2\text{O}_3$ , 进行混合;

其余步骤同实施例 8。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{B}_2\text{O}_3$  0.006 摩尔, 即  $\xi = 0.006$ 。用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 2.92%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.27\text{g}/\text{cm}^3$ , 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.639\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $3.68\mu\text{m}$ 。

实施例 11: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 818g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.548g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE(均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.495 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.576g, 0.995 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.000g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖, 0.005 摩尔  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1.611g 和 3.100g  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 进行混合;

其余步骤同实施例 8。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{B}_2\text{O}_3$   $4.453 \times 10^{-2}$  摩尔, 即  $\xi = 4.453 \times 10^{-2}$ 。用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 3.11%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ , 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.619\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $3.83\mu\text{m}$ 。

实施例 12: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 818g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.552g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE(均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.495 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.576g, 0.995 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.000g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖, 0.005 摩尔  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1.611g 和 3.483g  $\text{LiBO}_2$ , 进行混合;

其余步骤同实施例 8。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{LiBO}_2$  0.07 摩尔, 即  $\zeta = 0.07$ 。用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 3.00%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.23\text{g}/\text{cm}^3$ , 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的

平均粒径为 0.617 $\mu\text{m}$ ,步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为 3.90 $\mu\text{m}$ 。

实施例 13: 本例的一种含硼的磷酸铁锂/炭复合材料, 其分子式为:



其制备方法步骤为:

a. 向装有 818g 无水乙醇的球磨罐中, 加入 3.499g 非离子型高分子硼酸脂表面活性剂 PBE(均重相对分子量  $M_w = 28400$ ), 充分搅拌均匀, 再分别加入 0.395 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  29.187g, 0.2 摩尔  $\text{LiF}$  5.188g, 0.995 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.000g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g, 19.500g 葡萄糖, 0.005 摩尔  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1.611g 和 0.418g  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 进行混合;

其余步骤同实施例 8。

按化学计量比计算出制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料中含  $\text{B}_2\text{O}_3$  0.006 摩尔, 即  $\xi = 0.006$ 。用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 2.91%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为 1.24g/cm<sup>3</sup>, 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为 0.630 $\mu\text{m}$ , 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为 3.62 $\mu\text{m}$ 。

比较实施例 1' 制备非本发明的不含硼的磷酸铁锂/炭复合材料

a. 向装有 820g 无水乙醇的球磨罐中, 分别加入 0.5 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.945g, 1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g, 1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g 和 19.500g 葡萄糖, 进行混合;

b. 在混合后的固体粉末中加入 5mm 二氧化锆球, 固体粉末与二氧化锆球的质量比为 1 : 8, 以 300 转/分钟的速度搅拌球磨 7 小时;

c. 蒸干乙醇后, 将步骤 b 中产生的固体粉末在体积比为 92:8 的高纯氮气: 氢气的混合气体保护下于 400°C 加热处理进行烧结, 加热处理程序为: 3 小时从室温升至 400°C, 在 400°C 保持 4 小时后降至室温, 然后将固体粉末放入

420g 无水乙醇中, 再加入 5mm 二氧化锆球以 300 转/分钟的速度进行二次球磨 2 小时, 固体粉末与二氧化锆球的质量比为 1 : 8;

d. 蒸干溶剂后, 在体积比为 92:8 的高纯氮气:氢气的保护下于 700°C 加热处理进行烧结, 加热处理程序为: 4 小时从室温升至 700°C, 在 700°C 保持 5 小时, 2 小时降至室温, 待温度降至室温后取出研磨过 300 目筛, 得到含硼的磷酸铁锂/炭复合材料。

采用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得含硼磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 2.96%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为 1.08g/cm<sup>3</sup>, 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为 0.865μm, 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为 4.66μm。

比较实施例 2' 制备非本发明的不含硼的磷酸铁锂/炭复合材料

a. 向装有 820g 无水乙醇的球磨罐中, 分别加入 0.5 摩尔 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 36.945g, 1.0 摩尔 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 179.900g, 1.0 摩尔 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 115.000g 和 19.500g 葡萄糖, 进行混合;

其余步骤同实施例 1。

用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得不含硼的磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 3.10%, 采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为 1.02g/cm<sup>3</sup>, 激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为 0.879μm, 步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为 4.41μm。

比较实施例 3' 制备非本发明的不含硼的磷酸铁锂/炭复合材料

a. 向装有 820g 无水乙醇的球磨罐中, 分别加入 0.5 摩尔 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 36.945g, 1.0 摩尔 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 179.900g, 1.0 摩尔 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 115.000g 和 65.965g 葡萄糖, 进行混合;

其余步骤同实施例 1。

用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得不含硼的磷酸铁锂/炭复合材料

中炭含量为 9.98%，采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $0.79\text{g/cm}^3$ ，激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.871\mu\text{m}$ ，步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $4.35\mu\text{m}$ 。

比较实施例 4' 制备非本发明的不含硼的  $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{0.005}\text{FePO}_4$ /炭复合材料

a. 向装有 818g 无水乙醇的球磨罐中，分别加入 0.49 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.206g，1.0 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.900g，1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g，19.500g 葡萄糖和 0.005 摩尔  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1.611g，进行混合；

其余步骤同实施例 1。

用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得不含硼的磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 3.14%，采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $1.00\text{g/cm}^3$ ，激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.859\mu\text{m}$ ，步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $4.39\mu\text{m}$ 。

比较实施例 5' 制备非本发明的不含硼的  $\text{Li}_{0.99}\text{Fe}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{PO}_4$ /炭复合材料

a. 向装有 818g 无水乙醇的球磨罐中，分别加入 0.495 摩尔  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  36.576g，0.995 摩尔  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  179.000g，1.0 摩尔  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  115.000g，19.500g 葡萄糖，0.005 摩尔  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1.611g，进行混合；

其余步骤同实施例 1。

用 HCS-140 型高频红外碳硫分析仪测得不含硼的磷酸铁锂/炭复合材料中炭含量为 3.16%，采用 PF-300B 振实密度测试仪测得该材料的振实密度为  $0.98\text{g/cm}^3$ ，激光粒度分析仪测得步骤 b 球磨 7 小时后浆料中固体颗粒的平均粒径为  $0.863\mu\text{m}$ ，步骤 d 制得的含硼磷酸铁锂炭复合材料的平均粒径为  $4.33\mu\text{m}$ 。

表 1 列出了各实施例和比较实施例中，原材料球磨 7 小时后的平均粒径及高温烧结制得的复合材料产品的平均粒径。可以看出，在浆料固含量基本维持在 30% 左右，加入的硼酸脂表面活性剂占固体原材料质量百分比都为 1.00% 的情况下，球磨后颗粒的平均粒径变化不大，在  $0.61\mu\text{m} - 0.65\mu\text{m}$  之间，平均为  $0.630\mu\text{m}$ 。比较实施例中未加入硼酸脂表面活性剂，球磨后颗粒的平

均粒径也比较一致,但平均粒径比加入表面活性剂时增加明显,达到 0.867 $\mu\text{m}$ ,增加约 37.7%,说明硼酸脂表面活性剂的加入显著提高了液相球磨效率。对比本发明的实施例和非本发明的比较实施例,加入硼酸脂表面活性剂和助熔剂后,相同烧结温度和时间制得的产品平均粒径也比未加入时细小。

表 1 硼酸脂表面活性剂对材料粒径的影响

| 实<br>施<br>例 | 浆料固<br>含量<br>(wt%) | 球磨<br>时间<br>(h) | 硼酸脂占固体<br>原料重量百分<br>比(wt%) | 球磨 7h<br>后平均粒<br>径 ( $\mu\text{m}$ ) | 复合材料<br>平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|--------------------|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1           | 30.6               | 7               | 1.00                       | 0.632                                | 4.16                              |
| 2           | 30.31              | 7               | 1.00                       | 0.638                                | 4.21                              |
| 3           | 30.92              | 7               | 1.00                       | 0.637                                | 4.69                              |
| 4           | 30.30              | 7               | 1.00                       | 0.631                                | 4.62                              |
| 5           | 29.99              | 7               | 1.00                       | 0.641                                | 3.61                              |
| 6           | 29.80              | 7               | 1.00                       | 0.629                                | 3.75                              |
| 7           | 29.60              | 7               | 1.00                       | 0.620                                | 3.81                              |
| 8           | 30.13              | 7               | 1.00                       | 0.631                                | 3.90                              |
| 9           | 30.21              | 7               | 1.00                       | 0.623                                | 3.94                              |
| 10          | 29.90              | 7               | 1.00                       | 0.639                                | 3.68                              |
| 11          | 30.16              | 7               | 1.00                       | 0.619                                | 3.83                              |
| 12          | 30.18              | 7               | 1.00                       | 0.617                                | 3.90                              |
| 13          | 29.87              | 7               | 1.00                       | 0.630                                | 3.62                              |
| 1'          | 0                  | 7               | 0                          | 0.865                                | 5.76                              |
| 2'          | 0                  | 7               | 0                          | 0.879                                | 5.15                              |
| 3'          | 0                  | 7               | 0                          | 0.871                                | 4.72                              |
| 4'          | 0                  | 7               | 0                          | 0.859                                | 5.39                              |
| 5'          | 0                  | 7               | 0                          | 0.863                                | 5.33                              |

表 2 列出了本发明的各实施例中含硼磷酸铁锂/炭复合材料的制备条件、

振实密度和平均粒径等情况，为便于对比，非本发明的各比较实施例的对应情况也一并列出。对比实施例1~7和比较实施例1'~3'可以看出：1) 对于包覆炭占复合材料同为约3%的材料，即使制备温度低80℃，本发明的复合材料的振实密度至少增加11.11%，最高增加约36.11%，相同温度下振实密度的增加至少为17.64%。对炭含量同为约10%的复合材料（实施例5与比较实施例3'），本发明的复合材料的振实密度增加约13.92%；2) 在制备温度、炭含量和助熔剂含量基本相同的情况下，本发明的复合材料的平均粒径普遍偏小1μm以上。对锂位或铁位掺杂的磷酸铁锂（ $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{0.005}\text{FePO}_4$  和  $\text{Li}_{0.99}\text{Fe}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{PO}_4$ ），振实密度和平均粒径的变化趋势与未掺杂时情况类似。因此，采用本发明制备出的含硼磷酸铁锂炭复合材料具有振实密度较高、粒径细小的特点。说明烧结剂的添加，有益于在较低温度下制备出粒径细小、致密的磷酸铁锂/炭复合材料颗粒。

表2 制备温度与烧结剂对磷酸铁锂/炭复合材料振实密度的影响

| 实施例 | 磷酸铁锂<br>分子式                                      | 烧结<br>温度<br>(°C) | 炭占复<br>合材料<br>重量百<br>分 比<br>(%) | 硼化合物助熔剂<br>类型及与磷酸铁<br>锂摩尔比                       | 氟化<br>锂与<br>磷酸<br>铁锂<br>摩尔<br>比 | 振实<br>密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 复合材<br>料<br>平均粒<br>径<br>(μm) |
|-----|--------------------------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 1   | $\text{LiFePO}_4$                                | 620°C            | 3.02                            | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=3.769 \times 10^{-2}$ | 0                               | 1.22                             | 4.16                         |
| 2   | $\text{LiFePO}_4$                                | 620°C            | 2.97                            | $\text{H}_3\text{BO}_3, \xi=0.07$                | 0                               | 1.25                             | 4.21                         |
| 3   | $\text{LiFePO}_4$                                | 620°C            | 2.92                            | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=0.25$                 | 0                               | 1.47                             | 4.69                         |
| 4   | $\text{LiFePO}_4$                                | 620°C            | 3.25                            | $\text{H}_3\text{BO}_3, \xi=0.5$                 | 0                               | 1.41                             | 4.62                         |
| 5   | $\text{LiFePO}_4$                                | 620°C            | 9.96                            | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=3.769 \times 10^{-2}$ | 0                               | 0.90                             | 3.61                         |
| 6   | $\text{LiFePO}_4$                                | 620°C            | 3.10                            | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=0.006$                | 0.20                            | 1.31                             | 3.75                         |
| 7   | $\text{LiFePO}_4$                                | 620°C            | 3.06                            | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=0.006$                | 0.50                            | 1.34                             | 3.81                         |
| 8   | $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{0.005}\text{FePO}_4$ | 620°C            | 2.99                            | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=3.016 \times 10^{-2}$ | 0                               | 1.20                             | 3.90                         |
| 9   | $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{0.005}\text{FePO}_4$ | 620°C            | 2.95                            | $\text{LiBO}_2, \xi=0.07$                        | 0                               | 1.25                             | 3.94                         |

|    |                                                                 |        |       |                                                  |      |      |      |
|----|-----------------------------------------------------------------|--------|-------|--------------------------------------------------|------|------|------|
| 10 | $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{0.005}\text{FePO}_4$                | 620 °C | 2.92  | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=0.006$                | 0.20 | 1.27 | 3.68 |
| 11 | $\text{Li}_{0.99}\text{Fe}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{PO}_4$ | 620 °C | 3.11  | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=4.453 \times 10^{-2}$ | 0    | 1.20 | 3.83 |
| 12 | $\text{Li}_{0.99}\text{Fe}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{PO}_4$ | 620 °C | 3.00  | $\text{LiBO}_2, \xi=0.07$                        | 0    | 1.23 | 3.90 |
| 13 | $\text{Li}_{0.99}\text{Fe}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{PO}_4$ | 620 °C | 2.91  | $\text{B}_2\text{O}_3, \xi=0.006$                | 0.20 | 1.24 | 3.62 |
| 1' | $\text{LiFePO}_4$                                               | 700 °C | 2.96  | 0                                                | 0    | 1.08 | 5.76 |
| 2' | $\text{LiFePO}_4$                                               | 620 °C | 3.10  | 0                                                | 0    | 1.02 | 5.15 |
| 3' | $\text{LiFePO}_4$                                               | 620 °C | 10.00 | 0                                                | 0    | 0.79 | 4.72 |
| 4' | $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{0.005}\text{FePO}_4$                | 620 °C | 3.14  | 0                                                | 0    | 1.00 | 5.39 |
| 5' | $\text{Li}_{0.99}\text{Fe}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{PO}_4$ | 620 °C | 3.16  | 0                                                | 0    | 0.98 | 5.33 |

各实施例和比较实施例制备的含硼的磷酸铁锂/炭复合材料与金属锂片组成 2430 型纽扣式电池，倍率充放电结果见表 3。可以看到，对未掺杂、锂位或铁位掺杂的磷酸铁锂，在包覆炭含量相当的情况下，本发明的复合材料在不同倍率的放电容量普遍要比非本发明的复合材料放电容量要高，这一方面是由于复合材料颗粒平均粒径细小，加速了锂离子在其中的扩散速度；另一方面是由于助熔剂的“粘接”作用，使炭材料与磷酸铁锂表面的结合强度增加，从而增加了复合材料的电子导电率。因此，本发明的复合材料具有制备温度低、颗粒平均粒径细小，振实密度高、倍率充放电特性良好等优点。

表 3 纽扣式 2430 半电池不同充放电倍率下的放电容量

| 实<br>施<br>例 | $C_d/\text{mAh/g}$<br>(0.2C) | $C_d/\text{mAh/g}$<br>(1.0C) | $C_d/\text{mAh/g}$<br>(3.0C) | $C_d/\text{mAh/g}$<br>(5.0C) | $C_d/\text{mAh/g}$<br>(8.0C) |
|-------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1           | 160                          | 135                          | 119                          | 102                          | 98                           |
| 2           | 149                          | 132                          | 112                          | 100                          | 94                           |
| 3           | 145                          | 129                          | 108                          | 96                           | 89                           |
| 4           | 142                          | 124                          | 102                          | 93                           | 85                           |
| 5           | 158                          | 149                          | 138                          | 127                          | 120                          |
| 6           | 152                          | 139                          | 123                          | 118                          | 109                          |

|    |     |     |     |     |     |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 7  | 149 | 138 | 121 | 115 | 105 |
| 8  | 150 | 133 | 118 | 101 | 98  |
| 9  | 147 | 133 | 115 | 96  | 90  |
| 10 | 152 | 141 | 125 | 107 | 102 |
| 11 | 154 | 143 | 133 | 120 | 113 |
| 12 | 157 | 145 | 130 | 119 | 110 |
| 13 | 157 | 146 | 136 | 124 | 117 |
| 1' | 155 | 114 | 95  | 86  | 77  |
| 2' | 150 | 119 | 100 | 91  | 80  |
| 3' | 153 | 134 | 113 | 105 | 97  |
| 4' | 145 | 126 | 105 | 92  | 81  |
| 5' | 151 | 129 | 109 | 96  | 84  |