



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102136576 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 27

(21) 申请号 201110030938. 4

(22) 申请日 2011. 01. 28

(71) 申请人 中航锂电(洛阳)有限公司

地址 471003 河南省洛阳市高新区滨河路
36 号

(72) 发明人 赵晓锋 谢秋 肖亚洲

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司 41119

代理人 陈浩

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种磷酸铁锂电池用导电剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种磷酸铁锂电池用导电剂,同时还公开了该导电剂的制备方法。本发明导电剂由碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂组成,组成成分的重量比为:碳纳米管/炭黑复合材料:石墨烯:粘结剂=1:(0.001~0.1):(0.01~1)。制备方法为先对碳纳米管/炭黑复合材料进行预处理,之后将碳纳米管/炭黑复合材料和粘结剂放入二次蒸馏水中超声分散,之后在超声波的条件下向二次蒸馏水中加入石墨烯,超声分散,制得导电剂。本发明导电剂的制备方法简单,制得的导电剂分散均匀,稳定性好。导电剂的电子传导能力强且热量传导均匀,采用本发明的导电剂制得的磷酸铁锂电池的电化学性能显著提高,交流内阻明显降低。

1. 一种磷酸铁锂电池用导电剂,其特征在于:由碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂组成,碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂的重量比为:碳纳米管/炭黑复合材料:石墨烯:粘结剂=1:(0.001~0.1):(0.01~1)。

2. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂电池用导电剂,其特征在于:碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂的重量比为:碳纳米管/炭黑复合材料:石墨烯:粘结剂=1:0.1:1。

3. 根据权利要求1或2所述的磷酸铁锂电池用导电剂,其特征在于:所述粘结剂为聚丙烯酸和/或聚丙烯腈,所述粘结剂为聚丙烯酸和聚丙烯腈时,其中聚丙烯酸和聚丙烯腈的重量比为:聚丙烯酸:聚丙烯腈=(0.5~5):1。

4. 一种权利要求1所述的磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,其特征在于:具体步骤如下:

(1) 碳纳米管/炭黑复合材料的预处理:将碳纳米管/炭黑复合材料放入冷冻干燥机中,在-20℃~30℃保温1~2小时,然后抽真空至100Pa,干燥2~4小时,之后保持真空度不变,温度调节至室温,之后将碳纳米管/炭黑复合材料从冷冻干燥机中取出,预处理完毕;

(2) 磷酸铁锂电池用导电剂的制备:称取碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂,其中碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂的重量比为:碳纳米管/炭黑复合材料:石墨烯:粘结剂=1:(0.001~0.1):(0.01~1),将称取好的碳纳米管/炭黑复合材料和粘结剂放入二次蒸馏水中,超声分散5~15分钟,超声频率为20KHZ,功率为130W,之后在超声波的条件下向所述二次蒸馏水中加入石墨烯,继续超声分散5~15分钟,超声频率为20KHZ,功率为130W,制得磷酸铁锂电池用导电剂。

5. 根据权利要求4所述的磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中二次蒸馏水的用量为:二次蒸馏水重量:粘结剂重量=(200~20000):1。

一种磷酸铁锂电池用导电剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池技术领域，具体涉及一种磷酸铁锂电池用导电剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池是一种新型高能二次电源，具有比容量大、放电电压高而平稳、低温性能好、环境友好、安全、寿命长、自放电微弱等优点。锂离子二次电池的上述优势引起了各国科学家的青睐，从而促进了锂离子二次电池的快速发展。锂离子二次电池的正极材料有很多种，主要有钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂等。磷酸铁锂电池就是用磷酸铁锂作为正极材料的锂离子二次电池。磷酸铁锂电池是近几年才出现的一种高性能电池，其安全性能与循环寿命是其它锂离子二次电池所无法相比的。磷酸铁锂电池的循环寿命达 2000 次，单节电池过充电电压 30V 不燃烧，穿刺不爆炸，具有无毒、无污染、安全性能好、原材料来源广泛、价格便宜，寿命长等优点。

[0003] 锂离子二次电池的电极反应包括电子的传输和离子的传输，这样就要求电极要有良好的导电性，保证电子传输通道的畅通；同时还要有一些孔结构，可持有电解液，保证离子传输的顺利。只有达到这两方面的要求才能够保证电极活性材料有较高的利用率和良好的循环稳定性。磷酸铁锂电池的正极采用磷酸铁锂作为活性材料，但磷酸铁锂本身的导电性差，因此在形成电极时往往采用在活性材料中加入导电剂来改善其导电性。目前磷酸铁锂电池常用的导电剂为碳纳米管 / 炭黑复合材料，碳纳米管 / 炭黑复合材料导电剂不但能提高与活性材料磷酸铁锂的接触几率，降低内阻，减小极化，而且可以起到改善正极材料的粘结稳定性和增加电极的孔结构的作用，以利于持有电解液，改善电极的循环稳定性，最终在电极中形成有效的导电网络和固定电极材料。但碳纳米管 / 炭黑复合材料导电剂由于其电子传导能力有限，并且其热量传导不均匀，进而影响到电池的整体热量分布，并最终对电池产生不利影响。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种电子传导能力强且热量传导均匀的磷酸铁锂电池用导电剂。

[0005] 同时，本发明的目的还在于提供一种磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法。

[0006] 为了实现以上目的，本发明所采用的技术方案是：一种磷酸铁锂电池用导电剂，由碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂组成，碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂的重量比为：碳纳米管 / 炭黑复合材料：石墨烯：粘结剂 = 1：(0.001 ~ 0.1)：(0.01 ~ 1)。

[0007] 优选的，碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂的重量比为：碳纳米管 / 炭黑复合材料：石墨烯：粘结剂 = 1:0.1:1。

[0008] 所述粘结剂为聚丙烯酸和 / 或聚丙烯腈，当所述粘结剂为聚丙烯酸和聚丙烯腈

时,其中聚丙烯酸和聚丙烯腈的重量比为:聚丙烯酸:聚丙烯腈=(0.5~5):1。

[0009] 一种磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 碳纳米管/炭黑复合材料的预处理:将碳纳米管/炭黑复合材料放入冷冻干燥机中,在-20℃~30℃保温1~2小时,然后抽真空至100Pa,干燥2~4小时,之后保持真空度不变,温度调节至室温,之后将碳纳米管/炭黑复合材料从冷冻干燥机中取出,预处理完毕;

(2) 磷酸铁锂电池用导电剂的制备:称取碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂,其中碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和粘结剂的重量比为:碳纳米管/炭黑复合材料:石墨烯:粘结剂=1:(0.001~0.1):(0.01~1),将称取好的碳纳米管/炭黑复合材料和粘结剂放入二次蒸馏水中,超声分散5~15分钟,超声频率为20KHZ,功率为130W,之后在超声波的条件下向所述二次蒸馏水中加入石墨烯,继续超声分散5~15分钟,超声频率为20KHZ,功率为130W,制得磷酸铁锂电池用导电剂。

[0010] 其中,步骤(2)中二次蒸馏水的用量为:二次蒸馏水重量:粘结剂重量=(200~20000):1。

[0011] 在本发明提供的磷酸铁锂电池用导电剂中,石墨烯与碳纳米管相比具有更强的电子传输速率及较强的散热性能,因此在碳纳米管/炭黑复合材料的基础上进一步复合石墨烯不但可以降低碳纳米管/炭黑复合材料的内阻,同时还可以提高单体电池的散热性能。石墨烯与碳纳米管/炭黑复合材料进行复合后还能实现电子在活性材料磷酸铁锂间的多维传导,而且可以利用碳纳米管/炭黑复合材料与石墨烯复合后具有的纤维状、球状、片状特性达到优势互补,提高活性材料的物理化学性能,并对电池的一致性起到重要作用;在本发明提供的磷酸铁锂电池用导电剂中加入粘结剂不仅可以降低导电剂的下沉速度,还可提高导电剂的分散效果,同时还可以提高碳纳米管与活性材料的相容性,另外,粘结剂的加入对提高导电剂的稳定性和之后合浆过程的工艺稳定性起到了重要作用,还能简化合浆过程。

[0012] 本发明提供的磷酸铁锂电池用导电剂有效发挥了纤维状碳纳米管、球状炭黑及片状石墨烯各自的优点,并使其产生了协同效应,显著提高了电池的电化学性能;同时,粘结剂的加入不但可以降低导电剂的下降速度,提高制得的导电剂的放置稳定性,而且还可以提高合浆过程中碳纳米管与磷酸铁锂活性材料的相容性。

[0013] 本发明的磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法简单,制得的导电剂分散均匀,稳定性好。本发明提供的磷酸铁锂电池用导电剂的电子传导能力强且热量传导均匀,采用本发明的导电剂制得的磷酸铁锂电池的电化学性能显著提高,且电化学性能稳定。

具体实施方式

[0014] 实施例1

本实施例磷酸铁锂电池用导电剂,由碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和聚丙烯酸组成,碳纳米管/炭黑复合材料、石墨烯和聚丙烯酸的重量比为:碳纳米管/炭黑复合材料:石墨烯:聚丙烯酸=1:0.1:1。

[0015] 本实施例磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 碳纳米管/炭黑复合材料的预处理:将碳纳米管/炭黑复合材料放入冷冻干燥机

中,急冷到 -20°C 并保温 2 小时,然后抽真空至 100Pa,干燥 2 小时,之后保持真空度不变,并逐步升温直至室温,之后将碳纳米管 / 炭黑复合材料从冷冻干燥机中取出,预处理完毕;

(2) 磷酸铁锂电池用导电剂的制备:称取 1g 经步骤(1)处理过的碳纳米管 / 炭黑复合材料,称取 0.1g 聚丙烯酸,之后将称取好的碳纳米管 / 炭黑复合材料和聚丙烯酸放入 50ml 二次蒸馏水中,超声分散 5 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,之后在超声波的条件下向上述二次蒸馏水中加入 1g 石墨烯,继续超声分散 15 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,制得磷酸铁锂电池用导电剂。

[0016] 实施例 2

本实施例磷酸铁锂电池用导电剂,由碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和聚丙烯酸组成,碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和聚丙烯酸的重量比为:碳纳米管 / 炭黑复合材料:石墨烯:聚丙烯酸=1:0.1:1。

[0017] 本实施例磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 碳纳米管 / 炭黑复合材料的预处理:将碳纳米管 / 炭黑复合材料放入冷冻干燥机中,急冷到 -20°C 并保温 1 小时,然后抽真空至 100Pa,干燥 4 小时,之后保持真空度不变,并逐步升温直至室温,之后将碳纳米管 / 炭黑复合材料从冷冻干燥机中取出,预处理完毕;

(2) 磷酸铁锂电池用导电剂的制备:称取 2.5g 经步骤(1)处理过的碳纳米管 / 炭黑复合材料,称取 0.25g 聚丙烯酸,之后将称取好的碳纳米管 / 炭黑复合材料和聚丙烯酸放入 50ml 二次蒸馏水中,超声分散 15 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,之后在超声波的条件下向上述二次蒸馏水中加入 2.5g 石墨烯,继续超声分散 5 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,制得磷酸铁锂电池用导电剂。

[0018] 实施例 3

本实施例磷酸铁锂电池用导电剂,由碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和聚丙烯腈组成,碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和聚丙烯腈的重量比为:碳纳米管 / 炭黑复合材料:石墨烯:聚丙烯腈=1:0.1:1。

[0019] 本实施例磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 碳纳米管 / 炭黑复合材料的预处理:将碳纳米管 / 炭黑复合材料放入冷冻干燥机中,温度升至 30°C 并保温 1 小时,然后抽真空至 100Pa,干燥 3 小时,之后保持真空度不变,并逐步降温直至室温,之后将碳纳米管 / 炭黑复合材料从冷冻干燥机中取出,预处理完毕;

(2) 磷酸铁锂电池用导电剂的制备:称取 0.025g 经步骤(1)处理过的碳纳米管 / 炭黑复合材料,称取 0.0025g 聚丙烯腈,之后将称取好的碳纳米管 / 炭黑复合材料和聚丙烯腈放入 50ml 二次蒸馏水中,超声分散 10 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,之后在超声波的条件下向上述二次蒸馏水中加入 0.025g 石墨烯,继续超声分散 10 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,制得磷酸铁锂电池用导电剂。

[0020] 实施例 4

本实施例磷酸铁锂电池用导电剂,由碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和聚丙烯腈组成,碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯和聚丙烯腈的重量比为:碳纳米管 / 炭黑复合材料:石墨烯:聚丙烯腈=1:0.001:1。

[0021] 本实施例磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 碳纳米管 / 炭黑复合材料的预处理:将碳纳米管 / 炭黑复合材料放入冷冻干燥机

中,温度升至 30℃并保温 1 小时,然后抽真空至 100Pa,干燥 3 小时,之后保持真空度不变,并逐步降温直至室温,之后将碳纳米管 / 炭黑复合材料从冷冻干燥机中取出,预处理完毕;

(2) 磷酸铁锂电池用导电剂的制备:称取 2.5g 经步骤(1)处理过的碳纳米管 / 炭黑复合材料,称取 0.0025g 聚丙烯腈,之后将称取好的碳纳米管 / 炭黑复合材料和聚丙烯腈放入 50ml 二次蒸馏水中,超声分散 15 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,之后在超声波的条件下向上述二次蒸馏水中加入 2.5g 石墨烯,继续超声分散 10 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,制得磷酸铁锂电池用导电剂。

[0022] 实施例 5

本实施例磷酸铁锂电池用导电剂,由碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯、聚丙烯腈和聚丙烯酸组成,碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯、聚丙烯腈和聚丙烯酸的重量比为:碳纳米管 / 炭黑复合材料:石墨烯:(聚丙烯腈 + 聚丙烯酸)=1:0.1:0.01。

[0023] 本实施例磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 碳纳米管 / 炭黑复合材料的预处理:将碳纳米管 / 炭黑复合材料放入冷冻干燥机中,急冷到 -20℃并保温 1 小时,然后抽真空至 100Pa,干燥 4 小时,之后保持真空度不变,并逐步升温直至室温,之后将碳纳米管 / 炭黑复合材料从冷冻干燥机中取出,预处理完毕;

(2) 磷酸铁锂电池用导电剂的制备:称取 0.25g 经步骤(1)处理过的碳纳米管 / 炭黑复合材料,称取 0.0083g 聚丙烯酸和 0.0167g 聚丙烯腈,之后将称取好的碳纳米管 / 炭黑复合材料、聚丙烯酸和聚丙烯腈放入 50ml 二次蒸馏水中,超声分散 10 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,之后在超声波的条件下向上述二次蒸馏水中加入 0.0025g 石墨烯,继续超声分散 10 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,制得磷酸铁锂电池用导电剂。

[0024] 实施例 6

本实施例磷酸铁锂电池用导电剂,由碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯、聚丙烯腈和聚丙烯酸组成,碳纳米管 / 炭黑复合材料、石墨烯、聚丙烯腈和聚丙烯酸的重量比为:碳纳米管 / 炭黑复合材料:石墨烯:(聚丙烯腈 + 聚丙烯酸)=1:0.1:0.1。

[0025] 本实施例磷酸铁锂电池用导电剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 碳纳米管 / 炭黑复合材料的预处理:将碳纳米管 / 炭黑复合材料放入冷冻干燥机中,急冷到 -20℃并保温 1 小时,然后抽真空至 100Pa,干燥 4 小时,之后保持真空度不变,并逐步升温直至室温,之后将碳纳米管 / 炭黑复合材料从冷冻干燥机中取出,预处理完毕;

(2) 磷酸铁锂电池用导电剂的制备:称取 2.5g 经步骤(1)处理过的碳纳米管 / 炭黑复合材料,称取 0.2083g 聚丙烯酸和 0.0417g 聚丙烯腈,之后将称取好的碳纳米管 / 炭黑复合材料、聚丙烯酸和聚丙烯腈放入 50ml 二次蒸馏水中,超声分散 10 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,之后在超声波的条件下向上述二次蒸馏水中加入 0.25g 石墨烯,继续超声分散 10 分钟,超声频率为 20KHZ,功率为 130W,制得磷酸铁锂电池用导电剂。

[0026] 采用本发明实施例 1 ~ 实施例 6 的导电剂,分别制得 1 ~ 6 号 5AH 软包磷酸铁锂电池,对其交流内阻进行测定,结果如表 1 所示,其中对比样磷酸铁锂电池亦为 5AH 软包磷酸铁锂电池,导电剂为碳纳米管 / 炭黑复合材料。从表 1 可以看出,采用本发明的导电剂制得的磷酸铁锂电池的交流内阻明显降低,电化学性能显著提高。

[0027] 表 1 磷酸铁锂电池交流内阻测定数据

测试项目	1号	2号	3号	4号	5号	6号	对比样
交流内阻(毫欧)	4.5	4.7	4.4	4.6	4.8	4.5	5.9