

(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 101714627 A

(43) 申请公布日 2010. 05. 26

(21) 申请号 200810013571. 3

(22) 申请日 2008. 10. 08

(71) 申请人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72 号

(72) 发明人 成会明 闻雷 李峰 英哲
王作明

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 4/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料及其
原位制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池材料技术领域,特别是涉及一种碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料及其原位制备方法。将碳纳米管、乙炔黑和分散剂,在水或有机溶剂中超声分散制成混合物;将锂源、铁源和磷酸盐混料,同时加入有机碳源和上述混合物,经球磨、烘干;将其干燥后,在惰性保护气氛下煅烧,过筛,即得到碳纳米管均匀分散在磷酸铁锂体相和表面的复合正极材料,其中碳纳米管重量占 0.5 ~ 15%,磷酸铁锂占 85 ~ 99.5%。所获得复合正极材料作为锂离子电池正极时,可大幅度提高功率输出和循环特性,同时与铝箔集流体的结合能力强,电极片具有高的压实密度,且极片的柔软性和卷绕性良好。

CN 101714627 A

1. 一种碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料, 其特征在于, 碳纳米管均匀分散在磷酸铁锂体相和表面中, 碳纳米管重量占 0.5 ~ 15%, 磷酸铁锂占 85 ~ 99.5%。

2. 一种权利要求 1 所述的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法, 其特征在于, 包括碳纳米管分散和原位固相反应过程, 具体制备过程如下:

(1) 碳纳米管分散: 称取碳纳米管、乙炔黑和分散剂, 在水或有机溶剂中超声分散制成混合物, 碳纳米管和乙炔黑重量含量为 0.5 ~ 8% 的低浓度母液; 碳重量与分散剂重量之比为 (20 ~ 5) : 1, 碳重量为碳纳米管与乙炔黑的重量之和, 碳纳米管与乙炔黑的重量之比为 (0.1 ~ 10) : 1;

(2) 前驱体分散: 将锂源、铁源和磷酸盐按原子比 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 1 : 1 : 1$ 一次混料, 同时加入有机碳源与上述步骤 (1) 的混合物, 混合物中碳重量占最终复合电极材料重量 0.1 ~ 10%, 有机碳源占复合电极材料重量的 3 ~ 25%, 加入混磨介质混合球磨 6 ~ 24 小时, 60 ~ 110°C 下烘干, 获得前驱体粉体;

(3) 原位固相反应: 将步骤 (2) 混合好前驱体粉体干燥后, 在惰性保护气氛下, 600 ~ 850°C 下进行煅烧, 时间为 4 ~ 48 小时; 并将煅烧后的物料粉碎后过 150 ~ 400 筛处理, 即得到碳纳米管磷酸铁锂复合正极材料。

3. 按照权利要求 2 所述的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法, 其特征在于, 所述碳纳米管的管径为 10 ~ 200nm, 长度为 5 ~ 20 μm 。

4. 按照权利要求 2 所述的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法, 其特征在于, 所述前驱体粉体的粒度为 0.1 ~ 20 μm 。

5. 按照权利要求 2 所述的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法, 其特征在于, 所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮或者聚乙烯醇。

6. 按照权利要求 2 所述的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法, 其特征在于, 所述混合介质为去离子水、工业酒精或无水乙醇中的至少一种。

7. 按照权利要求 2 所述的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法, 其特征在于, 所述有机碳源包括: 蔗糖、葡萄糖或酚醛树脂; 锂源包括: 碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、磷酸二氢锂或柠檬酸; 铁源包括: 草酸亚铁、乙酸亚铁、柠檬酸铁、三氧化二铁、四氧化三铁或磷酸亚铁; 磷酸根包括: 磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸亚铁或磷酸二氢锂。

8. 按照权利要求 2 所述的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法, 其特征在于, 所述碳纳米管分散中, 采用: 先在水或有机溶剂中加入碳纳米管、分散剂聚; 超声分散后, 再加入乙炔黑, 继续超声或者高速搅拌混合, 制成碳纳米管与乙炔黑的均匀混合物。

9. 按照权利要求 8 所述的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法, 其特征在于, 所述水、碳纳米管、分散剂的重量比例为 100 : (0.3 ~ 10) : (0.2 ~ 1)。

一种碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料及其原位制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,特别是涉及一种碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料及其原位制备方法。

背景技术

[0002] 作为新一代高能二次电池产品,锂离子电池具有放电电压高、比能量和比功率高、自放电小、循环使用寿命长等突出特点,已被广泛应用于移动通信设备、笔记本电脑、手机、仪器仪表等领域。上个世纪九十年代商品化以来,锂离子电池产品以每年递增约 30% 的速度持续快速发展,在短短几年内其市场份额就迅速超越了镍氢电池、镍镉电池等其它二次电池。据中国化学与物理电源协会统计,2006 年中国大陆的锂充电电池产量为 9.5 亿只,占全世界总产量的 16.9%,2007 年产量已经超过 10 亿只,比 2006 年增加 11%。随着锂离子电池技术不断进步,近年来作为动力使用的锂离子动力电池不断取得突破,在电动自行车、电动摩托车、电动高尔夫球场车、公共场所的电动载人载货车、电动汽车等方面的应用不断扩展。在智能机器人、电动滑板车、玩具车、剪草机、采棉机、野外勘探工具和手动工具等方面也具有越来越强的竞争优势。此外,锂离子动力电池用在军事、航天航空等领域更存在不可估量的市场。与携带型通讯设备不同,锂离子动力电池,对功率有着较高要求。因此,必须发展新型锂离子电池材料以满足动力型锂离子电池的需求。

[0003] 磷酸铁锂是目前受到广泛关注的动力电池用正极材料之一。传统的磷酸铁锂正极材料一般是均匀微米或亚微米级颗粒,由于颗粒尺寸较大,在大电流充放电情况下,难以释放在锂离子嵌入和脱嵌过程中产生的应力,造成在循环过程中活性材料从极片中破碎或脱落,使活性物质失活,进而循环寿命迅速下降。同时因为电极材料本身的导电性差,也使得功率密度难以进一步提高。当前锂离子电池的放电倍率一般只能达到~ 3C 电流。通过改进电池制作工艺,得到高功率型锂离子电池最高放电倍率可达到~ 10C,但同时电池的能量密度和循环寿命大幅度降低。为了同时满足高功率密度和长循环寿命的要求,迫切需要锂离子电池材料相关技术的进一步突破。

[0004] 在锂离子电池电极极片的制作过程中,通常加入一定量的乙炔黑作为导电添加剂来改善电子导电性。导电添加剂是锂离子电池极片的重要组成部分,所占比例虽然不大,但其结晶度、形态及添加量等对电池充放电性能影响极大。作为最近出现导电添加剂,碳纳米管具有很多优异性能,与乙炔黑等常用的导电剂相比具有如下突出优点:

[0005] 1) 碳纳米管具有良好的导电性,且其纤维状结构能够更好地连接电极活性材料,使其形成连续的导电“网络”,可提高电极的导电能力和活性物质的利用率;

[0006] 2) 由于碳纳米管具有良好的力学性能,添加后使电极极片具有较高的韧性,从而可有效抑制材料在充放电过程中因体积变化而引起的剥落,使活性物质颗粒在充放电过程中始终能够保持良好的电接触,从而提高电极的循环寿命。

[0007] 3) 碳纳米管的均匀分散还可大幅度提高电解液在电极材料中的渗透能力。

[0008] 由于具有上述优点,将适量的碳纳米管引入电极材料中并实现均匀:

锂离子电池的功率密度和循环性能同时得到极大改善,具有很高的实用价值。日本 Endo 等发现具备良好弹性性能的气相生长碳纤维的加入,有助于缓解石墨颗粒在充放电过程中发生的膨胀与收缩,并形成一个良好的导电网络,从而改善锂离子电池负极材料的循环性能。Nishizawa 等认为复合电极的导电性是设计高性能电池的最重要因素,而加入碳纤维作为导电剂则可在充放电循环过程中很好地保持颗粒间的导电通道。Yoshiyuki 等在中间相碳微球中加入碳纤维,很好地提高了负极活性材料的粘结稳定性和循环稳定性。Kato 等比较了相同添加量的碳纳米管、乙炔黑、气相生长碳纤维、石墨片作为导电剂对石墨负极循环稳定性的影响,发现碳纳米管作为负极导电剂时石墨负极的循环稳定性最好。Lee 等在 LiCoO_2 电池中添加纳米碳纤维,研究发现添加少量气相生长碳纤维能够增加极片的导电性和柔韧性,同时也增加了循环稳定性及低温放电性能。清华大学康飞宇等将碳纳米管作为导电添加剂,与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 简单混合以取代导电炭黑使用,发现多壁碳纳米管能够显著提高材料的放电容量和降低界面阻抗。

[0009] 目前,公知的人们在锂电池电极材料中加入碳纳米管的方法:如美国专利 US20050106466 A1、US6528211 B1、W02005011027-A2、W02007/004728-A1 及中国发明专利 CN200510100831.7(公开号 CN1956245A) 公布的方法主要是:将碳纳米管作为导电添加剂取代炭黑使用,均直接将碳纳米管直接添加到活性物质中使用,并且碳纳米管只是分布在电极材料表面,不能在电极材料体相及表面均形成连续贯通的三维导电网络和孔隙结构,同时也不能完全解决碳纳米管分散问题,从而妨碍了碳纳米管性能的充分发挥。

发明内容

[0010] 本发明针对现有技术中存在的问题,提供了一种能够充分发挥碳纳米管的性能来提高现有磷酸铁锂正极材料的高功率放电能力和循环寿命及可压缩性的高性能碳纳米管/磷酸铁锂复合正极材料及其原位制备方法,通过原位固相反应过程,实现碳纳米管在磷酸铁锂体相或表面均匀分散,解决了现有技术中碳纳米管只是分布在电极材料表面,不能在材料内部及表面均形成连续贯通的三维导电网络结构问题,同时也解决碳纳米管不能完全分散,从而妨碍了碳纳米管性能的充分发挥的问题。

[0011] 本发明采用的技术方案是:

[0012] 一种碳纳米管/磷酸铁锂复合正极材料的原位制备方法,包括碳纳米管分散(碳管本身分散和前驱体中分散)和原位固相反应过程,具体制备过程如下:

[0013] (1) 碳纳米管分散:称取一定量的碳纳米管、乙炔黑和分散剂,在水或有机溶剂中超声分散制成混合物,碳纳米管和乙炔黑总重量含量为 0.5~8% 的低浓度母液;碳的重量(碳纳米管与乙炔黑的重量之和)与分散剂的重量之比为 (20~5):1,碳纳米管与乙炔黑的重量之比为 (0.1~10):1。所述分散剂可以为聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或者聚乙烯醇(PVA)。

[0014] (2) 前驱体分散:按照制备磷酸铁锂材料的方法不同,选择原料与上述步骤(1)的混合物混合,同时加入适当的有机碳源,有机碳源在后续的热处理过程形成的热解炭能够与碳纳米管性能协同作用,提高电极材料的性能。

[0015] 将锂源、铁源和磷酸盐按原子比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1:1:1$ 一次混料,同时加入有机碳源与步骤(1)的混合物,碳的重量(碳纳米管与乙炔黑的重量之和)占复

重量的 0.1 ~ 10%, 有机碳源占最终磷酸复合电极材料重量的 3 ~ 25%, 加入混磨介质混合球磨 6 ~ 24 小时, 60 ~ 110℃ 下烘干, 获得前驱体粉体。

[0016] 所述前驱体粉体的粒度为 0.1 ~ 15 μm 。

[0017] 所述混合介质为去离子水、工业酒精或无水乙醇中的至少一种。

[0018] 所述有机碳源主要包括: 蔗糖、葡萄糖或酚醛树脂等。按照合成方法的不同, 锂源主要包括: 碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、磷酸二氢锂或柠檬酸锂等。铁源主要包括: 草酸亚铁、乙酸亚铁、柠檬酸铁、三氧化二铁、四氧化三铁或磷酸亚铁等。磷酸根主要包括: 磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸亚铁或磷酸二氢锂等。

[0019] (3) 原位固相反应: 将上述步骤 (2) 的混合前驱体粉体干燥后, 在惰性保护气氛下, 600 ~ 850℃ 下进行煅烧, 时间为 4 ~ 48 小时; 并将煅烧后的物料粉碎后过 150 ~ 400 筛处理, 即得到碳纳米管磷酸铁锂复合正极材料。

[0020] 本发明碳纳米管分散可以采用: 在水或有机溶剂中加入碳纳米管、分散剂, 水、碳纳米管、分散剂的重量比例为 100 : (0.3 ~ 10) : (0.2 ~ 1); 超声分散后, 再加入乙炔黑, 继续超声或者高速搅拌混合, 制成碳纳米管与乙炔黑的均匀混合物。

[0021] 本发明得到高性能碳纳米管磷酸铁锂复合材料, 其特点是通过原位固相反应实现碳纳米管或纳米碳纤维在磷酸铁锂材料表面及内部均匀分布。本发明中发现碳纳米管的管径及长度对复合电极材料性能发挥有相当大的影响。因此, 本发明使用碳纳米管要求: 管径为 10 ~ 200nm、长度为 5 ~ 20 μm ; 管径为 50 ~ 150nm、长度为 10 ~ 15 μm 的碳纳米管时, 效果最好。相对于管径更小长度更长的碳纳米管而言, 相互间的缠绕较轻微, 比较容易分散。所以有利于形成有效的导电网络。只有形成有效的导电网络, 才能够和乙炔黑一起发挥彼此作用, 产生协同效应。

[0022] 本发明获得的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料, 其结构如下:

[0023] 本发明获得复合正极材料为碳纳米管与磷酸铁锂正极材料的颗粒状均匀复合物, 其中碳纳米管不仅存在于材料表面, 在材料内部也形成均匀分布的网络状结构。碳纳米管重量占 0.5 ~ 15%, 磷酸铁锂重量占 85 ~ 99.5%, 其余为磷酸铁锂合成过程引入的包覆碳, 重量占 0 ~ 6%; 其优选范围为: 碳纳米管重量占 0.5 ~ 3%, 磷酸铁锂重量占 92 ~ 97%, 包覆碳重量占 1 ~ 5%。

[0024] 本发明获得的碳纳米管 / 磷酸铁锂复合正极材料, 其性能如下:

[0025] (1) 首次放电比容量大于 150mAh/g;

[0026] (2) 松装密度: 0.5g/cm³;

[0027] 振实密度: 1.0g/cm³;

[0028] 中位径: ~ 4 μm ;

[0029] 比表面积: < 20m²/g。

[0030] 本发明的有益效果如下:

[0031] (1) 本发明制备的碳纳米管磷酸铁锂复合正极材料具有良好的电化学性能, 容量 > 150mAh/g, 大电流使用条件下循环寿命 > 1500 次, 放电性能达到 10C/0.5C > 90%。

[0032] (2) 本发明制备的碳纳米管磷酸铁锂复合正极材料用作锂离子电池正极片时, 可大幅度提高功率输出和循环特性, 同时与铝箔集流体的结合能力强, 电极片具有高的压实密度, 压制的正极片面密度 $\geq 2.3\text{g/cm}^3$; 并且正极片的柔软性和卷绕性良好。

[0033] (3) 本发明制备的碳纳米管磷酸铁锂复合正极材料装配的锂电池比容量较高,循环寿命长。

[0034] (4) 本发明具有价格低、易工业化特点。

附图说明

[0035] 图1为本发明实施例1所制备的碳纳米管复合磷酸铁锂正极材料。

[0036] 图2为本发明实施例1所制备的碳纳米管复合磷酸铁锂正极材料的XRD图。

[0037] 图3为本发明实施例1的首次充放电曲线,充放电电流为0.1C。

[0038] 图4为本发明实施例1的100次2.5~4.2V 100% DOD充放电寿命曲线,放电电流为1.5C。

具体实施方式

[0039] 实施例1:采用原位固相反应(碳热还原)制备碳纳米管磷酸铁锂复合正极材料

[0040] (1) 选择长度为10~15 μm ,管径50~150nm的碳纳米管作为原料。在500ml去离子水中加入碳纳米管10g,分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)6g;超声分散后,再加入乙炔黑20g,继续超声或者高速搅拌混合,制成碳纳米管与乙炔黑的均匀混合物;

[0041] (2) 将2Kg去离子水加入球磨罐中,加入1000g LiH_2PO_4 、769.2g Fe_2O_3 、360g蔗糖,然后将上述步骤(1)的混合物加入其中。湿法球磨24h后得到均匀的悬浮流体浆料,经喷雾干燥(100 $^{\circ}\text{C}$)得到类球形固相前驱体粉体,所述前驱体粉体的粒度约为2 μm 。前驱体在惰性气体保护下在700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧15小时,破碎后过200目筛得到碳纳米管复合磷酸铁锂样品,其振实密度为1.25g/ cm^3 ,压实密度为2.3g/ cm^3 时电极片柔软。其扫描电子显微镜图见图1,可以看出碳纳米管均匀分散在磷酸铁锂材料之中,碳纳米管重量占0.6%,磷酸铁锂占95%,其余为包覆碳,重量占4.4%。X射线衍射图见图2,可见其为纯相磷酸铁锂。首次充放电曲线见图3,0.1C初始充放电容量分别为160.2mAh/g和150.1mAh/g。循环性能见图4,1.5C放电初始比容量为120.1mAh/g,2.5~4.2V,100% DOD条件下,1.5C循环100次后,容量保持率为98.8%,容量损失只有1.2%。

[0042] 实施例2:采用原位固相反应法制备碳纳米管磷酸铁锂复合正极材料

[0043] 与实施例1不同之处在于:

[0044] (1) 选择长度为10~15 μm ,管径50~150nm的碳纳米管作为原料。在500ml去离子水中加入碳纳米管10g,分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)6g;超声分散后,再加入乙炔黑20g,继续超声或者高速搅拌混合,制成碳纳米管与乙炔黑的均匀混合物;

[0045] (2) 将2Kg去离子水加入球磨罐中,加入355.2g Li_2CO_3 、1730g $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、1106g磷酸二氢铵、83g蔗糖,然后将上述步骤(1)的混合物加入其中。湿法球磨24h后得到均匀的悬浮流体浆料,经喷雾干燥(100 $^{\circ}\text{C}$)得到类球形固相前驱体粉体,所述前驱体粉体的粒度为2 μm 。前驱体在惰性气体保护下在700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧24小时,破碎后过150~300目筛得到碳纳米管复合磷酸铁锂材料碳纳米管重量占0.6%,磷酸铁锂占95%,其余为包覆碳,重量占4.4%。

[0046] 实施例3:以 FePO_4 为原料,采用碳热还原-原位固相反应法制备碳纳米管磷酸铁锂复合正极材料

[0047] 与实施例 1 不同之处在于：

[0048] (1) 选择长度为 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ ，管径 $50 \sim 150\text{nm}$ 的碳纳米管作为原料。在 500ml 去离子水中加入碳纳米管 20g ，分散剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 6g ；超声分散后，再加入乙炔黑 40g ，继续超声或者高速搅拌混合，制成碳纳米管与乙炔黑的均匀混合物；

[0049] (2) 将 2Kg 去离子水加入球磨罐中，加入 $355.2\text{g Li}_2\text{CO}_3$ 、 $1450\text{g FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 1106g 磷酸氢二铵、 360g 蔗糖，然后将上述步骤 (1) 的混合物加入其中。湿法球磨 24h 后得到均匀的悬浮流体浆料，经喷雾干燥 (90°C) 得到类球形固相前驱体粉体，所述前驱体粉体的粒度为 $2 \mu\text{m}$ 。前驱体在惰性气体保护下在 800°C 煅烧 6 小时，破碎后过 400 目筛得到碳纳米管复合磷酸铁锂材料，碳纳米管重量占 1.2% ，磷酸铁锂占 94% ，其余为包覆碳，重量占 4.8% 。

[0050] 实施例 4：结合锂位掺杂技术，合成碳纳米管复合掺杂磷酸铁锂正极材料

[0051] 与实施例 2 不同之处在于，合成磷酸铁锂正极材料时，在 Li 位引入一定量的高价金属元素，即合成 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ ，其中 M 为 Nd 、 Ti 、 Zr 、 W 、 V 等。加入量 x 为 $0.005 \sim 0.03$ 。通过引入上述元素，以提高材料的电子导电性，进一步提高大电流放电性能。以 M 为 Zr 为例：

[0052] (1) 与实施例 2 步骤 1 相同

[0053] (2) 将 2Kg 去离子水加入球磨罐中，加入 351.6g 碳酸锂、 16g 二氧化锆、 1730g 草酸亚铁、 1106g 磷酸二氢铵、 83g 蔗糖，然后将上述步骤 (1) 的混合物加入其中。湿法球磨 24h 后得到均匀的悬浮流体浆料，经喷雾干燥 (100°C) 得到类球形固相前驱体粉体，所述前驱体粉体的粒度为 $2 \mu\text{m}$ 。前驱体在惰性气体保护下在 700°C 煅烧 24 小时，破碎后过 $150 \sim 300$ 目筛得到碳纳米管复合磷酸铁锂材料，所得材料分子式为 $\text{Li}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{FePO}_4$ ，碳纳米管重量占 0.6% ，磷酸铁锂占 95% ，其余为包覆碳，重量占 4.4% 。

[0054] 实施例 5：结合铁位掺杂技术，合成碳纳米管复合掺杂磷酸铁锂正极材料

[0055] 与实施例 1 不同之处在于，合成磷酸铁锂正极材料时，在 Fe 位引入一定量的高价金属元素，即合成 $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ，其中 M 为 Mg 、 Ti 、 Co 、 Ni 、 Mn 等。加入量 x 为 $0.01 \sim 0.10$ 。通过引入上述元素，以提高材料的离子导电性，进一步提高大电流放电性能。以 M 为 Mg 为例：

[0056] (1) 与实施例 1 步骤 1 相同

[0057] (3) (2) 将 2Kg 去离子水加入球磨罐中，加入 $1000\text{g LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $769.2\text{g Fe}_2\text{O}_3$ 、 28g Mg(OH)_2 、 360g 蔗糖，然后将上述步骤 (1) 的混合物加入其中。湿法球磨 24h 后得到均匀的悬浮流体浆料，经喷雾干燥 (100°C) 得到类球形固相前驱体粉体，所述前驱体粉体的粒度约为 $2 \mu\text{m}$ 。前驱体在惰性气体保护下在 700°C 煅烧 15 小时，破碎后过 200 目筛得到碳纳米管复合磷酸铁锂样品，材料的分子式为 $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ ，碳纳米管重量占 0.6% ，磷酸铁锂占 95% ，其余为包覆碳，重量占 4.4% 。

[0058] 对比例 1：

[0059] 不引入碳纳米管或乙炔黑，采用固相反应直接合成磷酸铁锂正极材料

[0060] 将 2Kg 去离子水加入球磨罐中，加入 $1000\text{g LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $769.2\text{g Fe}_2\text{O}_3$ 、 360g 蔗糖。湿法球磨 24h 后得到均匀的悬浮流体浆料，经喷雾干燥得到类球形固相前驱体。前驱体在惰性气体保护下在 700°C 煅烧 15 小时，破碎后过 200 目筛得到磷酸铁锂样品。

[0061] 对比例 2：

[0062] 在步骤 1 中，直接将碳纳米管分散，不加入乙炔黑。

[0063] (1) 选择长度为 $10 \sim 15 \mu\text{m}$, 管径 $50 \sim 150\text{nm}$ 的碳纳米管作为原料。在 500ml 去离子水中加入碳纳米管 30g , 分散剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 6g ; 并超声分散。

[0064] (2) 将 2Kg 去离子水加入球磨罐中, 加入 $1000\text{g LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $769.2\text{g Fe}_2\text{O}_3$ 、 360g 蔗糖, 然后加将上述步骤 (1) 的混合物加入其中。湿法球磨 24h 后得到均匀的悬浮流体浆料, 经喷雾干燥得到类球形固相前驱体。前驱体在惰性气体保护下在 700°C 煅烧 15 小时, 破碎后过 200 目筛得到碳纳米管复合磷酸铁锂样品。

[0065] 对比例 3:

[0066] 在步骤 1 中, 直接将乙炔黑分散, 不加入碳纳米管。

[0067] (1) 在 500ml 去离子水中加入乙炔黑 30g , 分散剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 6g , 超声分散。

[0068] (2) 将 2Kg 去离子水加入球磨罐中, 加入 $1000\text{g LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $769.2\text{g Fe}_2\text{O}_3$ 、 360g 蔗糖, 然后将上述步骤 (1) 的混合物加入其中。湿法球磨 24h 后得到均匀的悬浮流体浆料, 经喷雾干燥得到类球形固相前驱体。前驱体在惰性气体保护下在 700°C 煅烧 15 小时, 破碎后过 200 目筛得到乙炔黑复合磷酸铁锂样品。

[0069] 对比例 4:

[0070] 在步骤 1 中, 采用管径更小及长度更长的碳纳米管作为添加原料。

[0071] (1) 选择长度大于 $30 \mu\text{m}$, 管径小于 50nm 的碳纳米管作为原料。在 500ml 去离子水中加入碳纳米管 10g , 分散剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 6g ; 超声分散后, 再加入乙炔黑 20g , 继续超声或者高速搅拌混合;

[0072] (2) 将 2Kg 去离子水加入球磨罐中, 加入 $1000\text{g LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $769.2\text{g Fe}_2\text{O}_3$ 、 360g 蔗糖, 然后将上述步骤 (1) 的混合物加入其中。湿法球磨 24h 后得到均匀的悬浮流体浆料, 经喷雾干燥得到类球形固相前驱体。前驱体在惰性气体保护下在 700°C 煅烧 15 小时, 破碎后过 200 目筛得到乙炔黑复合磷酸铁锂样品。

[0073] 在本对比例中, 由于碳纳米管管径过细及长度更长, 相互间的缠绕较严重, 碳纳米管与乙炔黑集聚成团, 难以形成有效的导电网络。

[0074] 对比例 5:

[0075] 在步骤 1 中, 采用管径更粗及长度更短的碳纳米管作为添加原料。

[0076] (1) 选择长度小与 $10 \mu\text{m}$, 管径大于 200nm 的碳纳米管作为原料。在 500ml 去离子水中加入碳纳米管 10g , 分散剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 6g ; 超声分散后, 再加入乙炔黑 20g , 继续超声或者高速搅拌混合;

[0077] (2) 将 2Kg 去离子水加入球磨罐中, 加入 $1000\text{g LiH}_2\text{PO}_4$ 、 $769.2\text{g Fe}_2\text{O}_3$ 、 360g 蔗糖, 然后将上述步骤 (1) 的混合物加入其中。湿法球磨 24h 后得到均匀的悬浮流体浆料, 经喷雾干燥得到类球形固相前驱体。前驱体在惰性气体保护下在 700°C 煅烧 15 小时, 破碎后过 200 目筛得到乙炔黑复合磷酸铁锂样品。

[0078] 在本对比例中, 由于碳纳米管管径过粗及过短, 虽然分散性较好, 但因为碳纳米管长度有限, 难以形成有限的导电网络。

[0079] 电化学性能测试:

[0080] 分别将以上实施例和对比例制得的锂离子电池负极材料、乙炔黑和溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 和浆均匀, 涂布于铜箔上, 经真空 110°C

制得的负极片中碳纳米管复合石墨、乙炔黑和聚偏氟乙烯的重量比为 93 : 3 : 4。将负极片冲压成直径 12mm 的圆片,在惰性气氛手套箱中装配成 2032 型扣式电池,金属锂片为对电极,电解液为 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ (体积比 1 : 1 : 1),隔膜为 Celgard 2400。电化学性能测试在武汉蓝电公司 Land BT-1 型测试仪对电池性能进行测试,充放电电压 0 ~ 2.0V,充放电速率为 0.2C。本发明将石墨 / 锂半电池中锂离子在石墨中的嵌入过程称为充电,而锂离子在石墨中的脱嵌过程成为放电。为考察碳纳米管复合石墨材料的倍率特性,当扣式电池进行一次充放电循环后,以 0.2C 充电至 2V,再以 3C 放电至 0V,以 3C 放电容量与 0.2C 放电容量的比值 $3C/C_{0.2C}$ 来比较石墨材料的倍率特性。

[0081] 表 1 为实施例 1,2,3,4,5 与对比例 1,2,3 的循环寿命对比,充放电倍率为 1C。

[0082] 表 1

[0083]

	首次放电比容量 (mAh/g)	100 次循环后容量保持率 (%)
实施例 1	125.5	100
实施例 2	124.5	100
实施例 3	122.1	100
实施例 4	135.2	100
实施例 5	132.1	100
对比例 1	110.5	80
对比例 2	115.6	94
对比例 3	113.9	90

[0084] 表 2 为实施例 1,2,3,4,5 与对比例 1,2,3 的倍率放电性能对比。

[0085] 表 2

[0086]

	3C 放电比容量 (mAh/g)	3C/0.1C (%)
实施例 1	120.0	83.6
实施例 2	118.4	83.2
实施例 3	116.3	82.1
实施例 4	128.4	86.2

	3C 放电比容量 (mAh/g)	3C/0.1C (%)
实施例 5	125.5	83.4
对比例 1	104.5	73.1
对比例 2	108.7	75.3
对比例 3	105.3	74.2

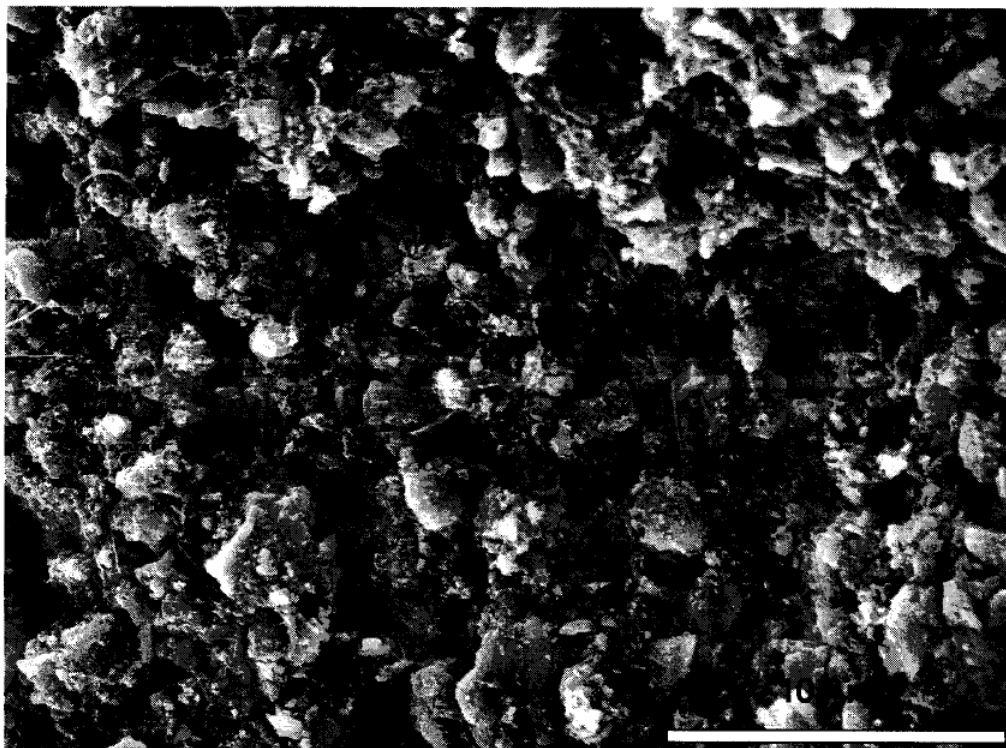


图 1

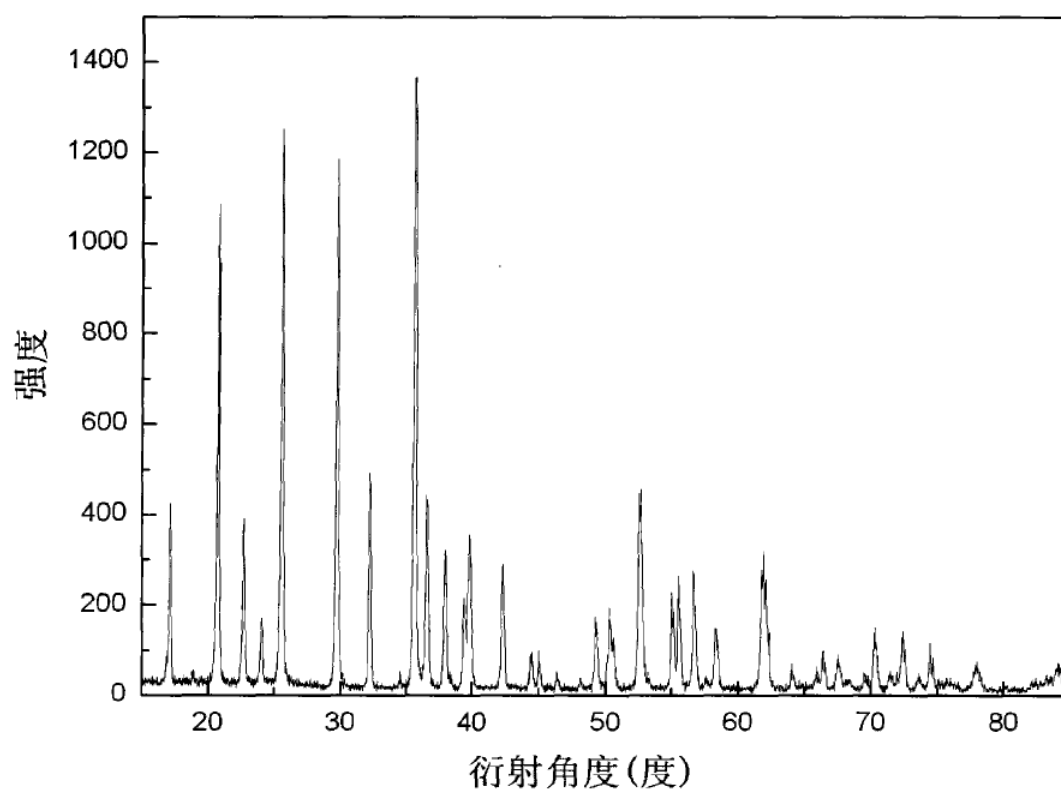


图 2

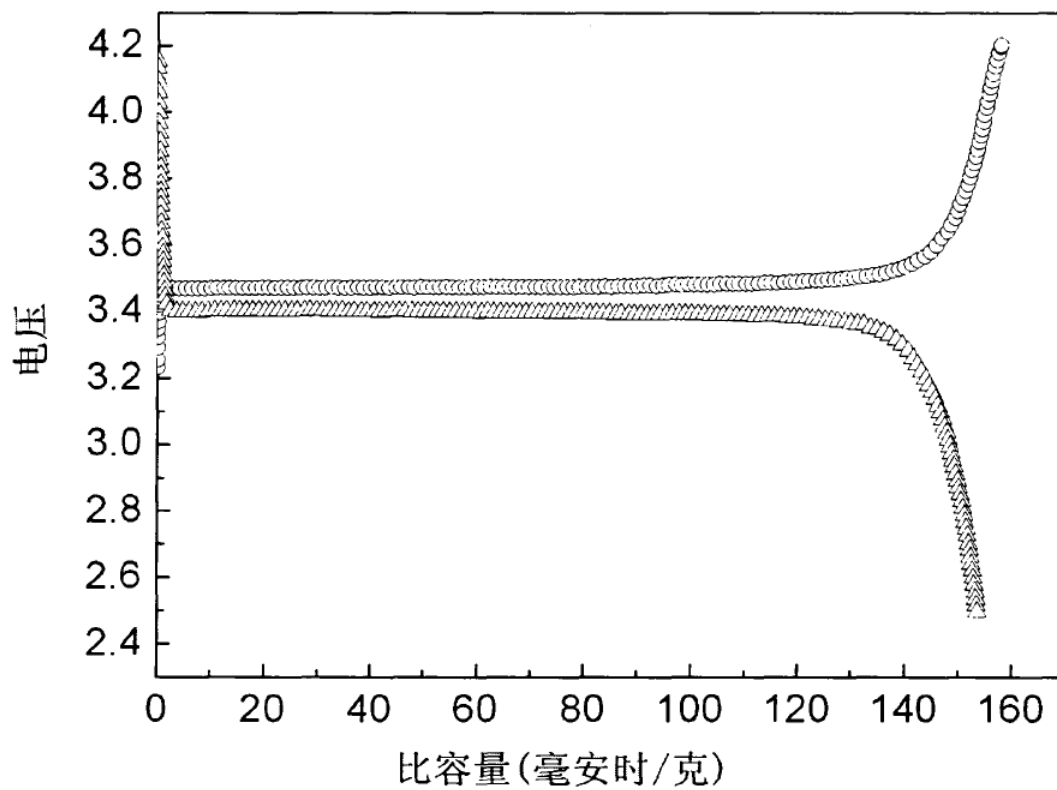


图 3

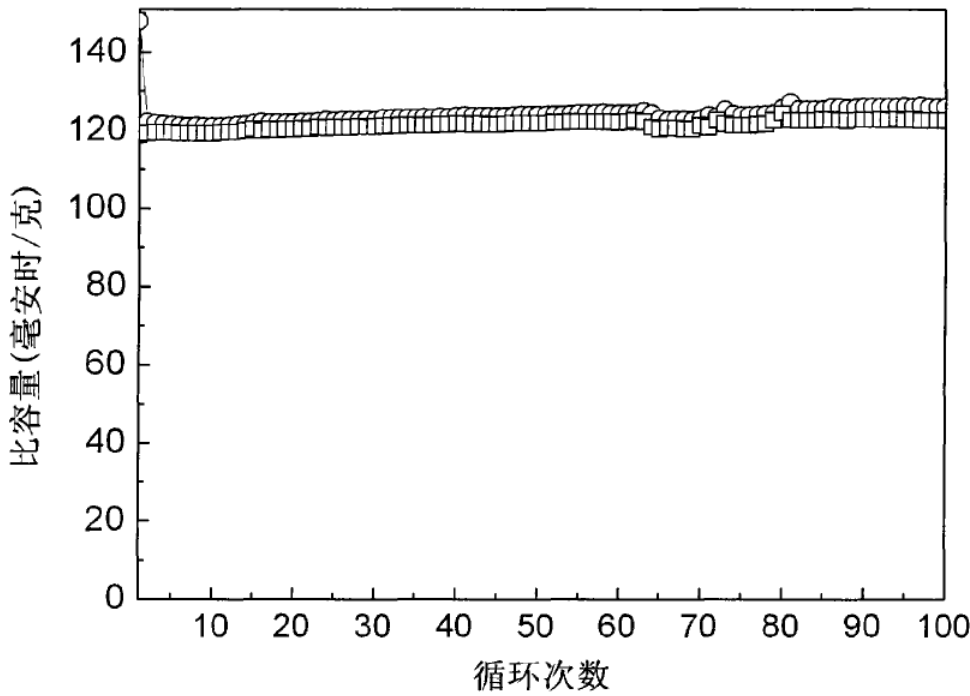


图 4