



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104051734 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201410268879. 8

(22) 申请日 2014. 06. 16

(71) 申请人 中国东方电气集团有限公司

地址 610036 四川省成都市金牛区蜀汉路  
333 号

(72) 发明人 廖小东 王璠 谢皎 蒋正伟

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通  
合伙) 51211

代理人 张吉

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电  
极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多金属氧酸盐碳纳米管  
锂离子电池用电极材料由多金属氧酸锂盐氧化  
和官能化碳纳米管合成,由于多金属氧酸锂盐  
 $Li_3XY_{12}O_{40}$ ,  $Li_4XY_{12}O_{40}$ 具有三维骨架结构,锂离子能  
在其三维骨架中传导,经过氧化以及官能化后,多  
金属氧酸盐附在碳纳米管壁上,既通过多金属氧  
酸盐提高了锂离子传输特性,又通过碳纳米管提  
高了电子的传输特性,满足了电极材料对锂离子  
传输和电子传输的双重要求。

1. 一种多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料,其特征在于:所述电极材料包括多金属氧酸盐和碳纳米管。

2. 根据权利要求1所述的多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料,其特征在于:所述多金属氧酸盐是为  $\text{Li}_3\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$  或  $\text{Li}_4\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$ ,其中 X 指 P、Si 两种元素中任意一种;Y 指 Mo、W 两种元素中任意一种。

3. 根据权利要求1所述的多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 分别配制多金属氧酸与固体碳纳米管水溶液;其中所述多金属氧酸为  $\text{H}_3\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$  或  $\text{H}_4\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$ ,其中 X 指 P、Si 两种元素中任意一种,Y 指 Mo、W 两种元素中任意一种;

(2) 将多金属氧酸溶液加入碳纳米管溶液中,反应 4-20 小时;

(3) 然后加入氢氧化锂 LiOH 溶液,反应 4-12 小时,得固体沉淀物;

(4) 将固体沉淀物洗涤后,干燥,得到电极材料。

4. 根据权利要求3所述的多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料的制备方法,其特征在于:所述多金属氧酸与固体碳纳米管的质量比为 1:4-9。

5. 根据权利要求3所述的多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料的制备方法,其特征在于:所述氢氧化锂 LiOH 与多金属氧酸的摩尔比为 3-4:1。

6. 根据权利要求3所述的多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中固体沉淀物洗涤方式:先用蒸馏水,然后用酒精。

7. 根据权利要求3所述的多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中洗涤后的固体沉淀物置于 50-150℃真空干燥箱中干燥 4-24 小时,得到电极材料。

## 一种多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池用的电极材料,尤其涉及一种多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着全球石油资源的严重不足,环境污染问题日益加重,对大规模清洁能源的需求越来越大,但太阳能,风能等清洁能源在时间、空间上分布不均匀,必须利用大规模储能系统来保障电网的稳定性和电力供应的连续性。锂电池作为一种有效的能量转换和能量存储设备,自发明以来一直倍受到关注,其工作电压高、能量密度大、比能量高、比功率大、放电平稳、无记忆效应等特点广泛应用于各种电子产品。虽然锂电池在 3C 产品中取得了很大成功,但其在动力应用和储能领域仍处于起步阶段,制约其发展的关键因素是电极材料,目前主要应用于动力和储能领域的正极材料是磷酸铁锂,磷酸铁锂相比于其它正极材料有热稳定性和安全性的优势,但由于其内部晶格限制,导电性较差,无法满足大电流充放电的需求。

[0003] 锂离子电池主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。在充放电过程中, $\text{Li}^+$  在两个电极之间往返嵌入和脱嵌:充电时, $\text{Li}^+$  从正极脱嵌,经过电解质嵌入负极,负极处于富锂状态;放电时则相反。正锂离子电池能量密度高,平均输出电压高,自放电小,无记忆效应,工作温度范围宽,循环性能优越,使用寿命长。可快速充放电、充电效率高达 95% 以上,输出功率大,不含有毒有害物质,是现代高性能电池的代表,可应用于电动自行车、电动汽车、电力系统发、输、变、配、用各环节的储能领域。正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等,应用在动力和储能领域的主要正极是磷酸铁锂。但由于其自身内部结构所限,其电子传导性和锂离子传导性较差,限制了其在动力和储能领域的应用。因此,能满足电子传导性和锂离子传导性双重要求的正极材料成为目前正极材料发展的趋势。

[0004] 另有中国专利公布号为 CN103606652A,公告日为 2014. 2. 26,公开了一种碳纳米管键合磷酸铁锂电极材料的制造方法,该方法制得的电极材料,可提高锂电池的电容量,提升其充放电性能,降低磷酸铁锂电极材料在烧结过程中的烧结温度,缩短烧结时间,提高磷酸铁锂电极材料的放电比容量。但决定电池内阻的因素包括电子传导性和离子传导性,从该专利所描述来看,该方法制备的电极材料,仅提高了电子传导性,但未从离子传导性上着手,虽可在一定程度上提升放电比容量,但未必能保证电池具有大倍率放电的能力。

[0005]

### 发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的缺陷,本发明提供了一种多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料及其制备方法,锂离子能在多金属氧酸盐的三维骨架中自由传输,碳纳米管由于其特殊的结构,导电性良好,两种材料的结合,使该电极材料提高了电子传导性和

锂离子传导性,能满足电子传导性和锂离子传导性双重要求。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

一种多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料,其特征在于:所述电极材料包括多金属氧酸锂盐和碳纳米管。

[0008] 所述多金属氧酸盐是为  $\text{Li}_3\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$  或  $\text{Li}_4\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$ ,其中 X 指 P、Si 两种元素中任意一种;Y 指 Mo、W 两种元素中任意一种。

[0009] 多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 分别配制多金属氧酸与固体碳纳米管水溶液;其中所述多金属氧酸为  $\text{H}_3\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$  或  $\text{H}_4\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$ ,其中 X 指 P、Si 两种元素中任意一种,Y 指 Mo、W 两种元素中任意一种;

(2) 将多金属氧酸溶液加入碳纳米管溶液中,反应 4-20 小时;

(3) 然后加入氢氧化锂 LiOH 溶液,反应 4-12 小时,得固体沉淀物;

(4) 将固体沉淀物洗涤后,干燥,得到电极材料

所述多金属氧酸与固体碳纳米管的质量比为 1:4-9。

[0010] 所述氢氧化锂 LiOH 与多金属氧酸的摩尔比为 3-4:1。

所述步骤(4)中固体沉淀物洗涤方式:先用蒸馏水,然后用酒精。

[0011] 所述步骤(4)中洗涤后的固体沉淀物置于 50-150℃真空干燥箱中干燥 4-24 小时,得到电极材料。

[0012] 本发明具有以下优点:

1、本发明的电极材料包括多金属氧酸锂盐和碳纳米管,由于多金属氧酸锂盐  $\text{Li}_3\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Li}_4\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$  具有三维骨架结构,锂离子能在其三维骨架中传导,经过氧化以及官能化后,多金属氧酸盐附在碳纳米管壁上,既通过多金属氧酸盐提高了锂离子传输特性,又通过碳纳米管提高了电子的传输特性,满足了电极材料对锂离子传输和电子传输的双重要求。

[0013] 2、本发明的电极材料的制备方法中,先将多金属氧酸与固体碳纳米管水溶液室温下混合、反应,利用多金属氧酸的酸性和氧化性对碳纳米管进行活化和官能化,使碳纳米管表面生成官能团,多金属氧酸骨架附在碳纳米管官能团上。然后加入氢氧化锂 LiOH 溶液,中和掉碳纳米管官能团上附属的多金属氧酸,使多金属氧酸变成多金属氧酸锂盐,完成多金属氧酸锂盐与碳纳米管的复合。

[0014] 3、本发明多金属氧酸与固体碳纳米管的质量比为 1:4-9,该比例能使多金属氧酸充分掺杂进入碳纳米管中。

[0015] 4、本发明的氢氧化锂 LiOH 的摩尔比与加入的多金属氧酸中氢离子的摩尔数相同。

[0016] 5、本发明的固体沉淀物洗涤方式:先用蒸馏水,然后用酒精,有什么优点?先给你蒸馏水洗涤,可先洗涤掉固体沉淀物中的水溶性杂质;后用酒精洗涤,可洗涤掉固体沉淀物中的有机物杂质,且酒精较蒸馏水易蒸发,使固体沉淀物易干燥。

[0017] 6、本发明固体沉淀物置于 50-150℃真空干燥箱中干燥 4-24 小时能除去沉淀物中的水份和酒精,充分干燥。

## 具体实施方式

[0018] 下面通过具体实施例对本发明做进一步的说明：

本发明的多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料由多金属氧酸盐氧化和官能化碳纳米管合成。

### [0019] 实施例 1

一种多金属氧酸盐碳纳米管锂离子电池用电极材料：电极材料包括磷钼酸锂  $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  与固体碳纳米管。

[0020] 其制备方法是：

(1) 按 1:9 的质量比称取磷钼酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  与固体碳纳米管，并分别配置同体积的水溶液；

(2) 将磷钼酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  溶液缓缓逐滴加入碳纳米管溶液中，在室温下反应 10 小时；

(3) 然后加入氢氧化锂溶液 (LiOH) (氢氧化锂与  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  的摩尔比为 3:1) 反应 6 小时，得固体沉淀物；

(4) 将得到的用蒸馏水和酒精反复洗涤固体物，直到滤液无色(或澄清)为止，将固体物置于 85℃真空干燥箱中干燥 8-12 小时，得到电极材料  $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -CNT，其中 CNT 为碳纳米管。

[0021] 将电极材料组装成电池进行测试，所用电池为：

正极：活性物质为磷酸铁锂 60%、 $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -CNT 含量 35%、粘结剂 PVDF 5%、16um 厚度铝箔集流体，冷压后极片厚度 135um。

[0022] 负极：活性物质石墨含量 93%、导电碳黑含量 3%、粘结剂 PVDF 4%、15um 厚度铜箔集流体，冷压后极片厚度 100um。

[0023] 隔膜为 PE 单层隔膜，电池设计容量 10 Ah。

[0024] 检测方法：

用 Arbin BT2000 测试仪检测电池的低温特性，具体流程为：

1、常温下以 1C 电流将电池先恒流再恒压充电至 3.65V，充电截至电流为 0.2A；

2、常温下静置 5 分钟，以 1C 电流将电池恒流放电至 2.5V，读取电池的 1C 放电容量。

[0025] 3、常温下以 1C 电流将电池先恒流再恒压充电至 3.65V，充电截至电流为 0.2A；

4、常温下静止 5 分钟，以 2C 电流将电池恒流放电至 2.5V，读取电池的 2C 放电容量。

[0026] 5、常温下以 1C 电流将电池先恒流再恒压充电至 3.65V，充电截至电流为 0.2A；

6、常温下静止 5 分钟，以 3C 电流将电池恒流放电至 2.5V，读取电池的 3C 放电容量。

[0027] 7、常温下以 1C 电流将电池先恒流再恒压充电至 3.65V，充电截至电流为 0.2A；

8、常温下静止 5 分钟，以 5C 电流将电池恒流放电至 2.5V，读取电池的 5C 放电容量。

[0028] 9、常温下以 1C 电流将电池先恒流再恒压充电至 3.65V，充电截至电流为 0.2A；

10、常温下静止 5 分钟，以 10C 电流将电池恒流放电至 2.5V，读取电池的 10C 放电容量。

### [0029] 实施例 2

与实施例 1 相比，将多金属氧酸盐换成磷钨酸  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ，磷钨酸与碳纳米管的质量比例换成 1:6，电极材料  $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -CNT 的制作方法同实施例 1。电池制作步骤同实施例 1，其中：磷酸铁锂 55%， $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -CNT 含量为 40%，粘结剂 PVDF5%。

### [0030] 实施例 3

与实施例 1 相比,将多金属氧酸换成磷钼酸  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ,磷钼酸与碳纳米管的质量比例换成 1:4,电极材料  $Li_4SiMo_{12}O_{40}$ -CNT 的制作方法同实施例 1。电池制作步骤同实施例 1,其中:磷酸铁锂 70%, $Li_4SiMo_{12}O_{40}$ -CNT 含量为 25%,粘结剂 PVDF5%。

#### [0031] 实施例 4

与实施例 1 相比,将多金属氧酸换成硅钨酸  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,硅钨酸与碳纳米管的质量比例换成 1:7,电极材料  $Li_4SiW_{12}O_{40}$ -CNT 的制作方法同实施例 1。电池制作步骤同实施例 1,其中:磷酸铁锂 70%, $Li_4SiW_{12}O_{40}$ -CNT 含量为 25%,粘结剂 PVDF5%。

#### [0032] 实施例 5

与实施例 1 相比,将多金属氧酸换成  $H_3PMo_{12}O_{40}$  与  $H_3PW_{12}O_{40}$  摩尔比 1:1 的混合物,混合酸与碳纳米管的质量比例换成 1:6。电极材料  $Li_3PMo_{12}O_{40}$ - $Li_3PW_{12}O_{40}$ -CNT 的制作方法同实施例 1。电池制作步骤同实施例 1,其中:磷酸铁锂 55%, $Li_3PW_{12}O_{40}$ -CNT 含量为 40%,粘结剂 PVDF5%。

#### [0033] 实施例 6

与实施例 3 相比,将多金属氧酸换成  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  与  $H_4SiW_{12}O_{40}$  摩尔比 1:1 的混合物,混合酸与碳纳米管的质量比换成 1:7。电极材料  $Li_4SiMo_{12}O_{40}$  与  $Li_4SiW_{12}O_{40}$ -CNT 的制作方法同实施例 1。电池制作步骤同实施例 1,其中:磷酸铁锂 60%, $Li_4SiW_{12}O_{40}$ -CNT 含量为 35%,粘结剂 PVDF5%。

[0034] 需要说明的是:实施例中还可换成: $H_4PMo_{12}O_{40}$ , $H_4PW_{12}O_{40}$ , $H_3SiMo_{12}O_{40}$ , $H_3SiW_{12}O_{40}$ 。分别制得电极材料  $Li_4PMo_{12}O_{40}$ -CNT, $Li_4PW_{12}O_{40}$ -CNT, $Li_3SiMo_{12}O_{40}$ -CNT, $Li_3SiW_{12}O_{40}$ -CNT。其效果均与实施例 1-4 相同。实施例可换成混合物,但不能换成  $H_4PMo_{12}O_{40}$ , $H_4PW_{12}O_{40}$ , $H_3SiMo_{12}O_{40}$ , $H_3SiW_{12}O_{40}$  这四种,因为 P 元素, Si 元素都有自身特有的化合价,物质组成要按化合价组成,不能随意组成。多金属氧酸混合物的实施例已加入

对比例 1

电极材料采用未经多金属氧酸盐处理的碳纳米管

所用电池为:

正极:磷酸铁锂 60%,碳纳米管 35%,粘结剂 PVDF 5%。

#### [0035] 负极同实施例 1。

电池制作步骤及检测方法同实施例 1。

对比例 2

所用电池为:

正极:磷酸铁锂 92%,导电碳黑 3%,粘结剂 PVDF 5%。

#### [0036] 负极同实施例 1。

电池制作步骤及检测方法同实施例 1。

将实施例与对比例所得电池进行交流内阻测试和大倍率测试。

#### [0037] 表 1 实施例与对比例所制作电池的交流内阻

| 实施例/对比例 | 交流阻抗 ( $m\Omega$ ) |
|---------|--------------------|
| 实施例 1   | 1.51               |
| 实施例 2   | 1.49               |
| 实施例 3   | 1.36               |
| 实施例 4   | 1.42               |
| 实施例 5   | 1.45               |
| 实施例 6   | 1.31               |
| 对比例 1   | 2.62               |
| 对比例 2   | 2.27               |

表 2 实施例与对比例所制作电池的大倍率容量

| 实施例/对比例 | 容量(Ah)  |        |        |        |
|---------|---------|--------|--------|--------|
|         | 1C      | 3C     | 5C     | 7C     |
| 实施例 1   | 11.29   | 8.17   | 6.09   | 4.19   |
| 实施例 2   | 10.81   | 7.41   | 5.37   | 3.76   |
| 实施例 3   | 9.76    | 7.78   | 6.13   | 4.51   |
| 实施例 4   | 10.42   | 7.04   | 4.93   | 3.14   |
| 实施例 5   | 10.21   | 7.27   | 5.59   | 3.66   |
| 实施例 6   | 9.76    | 6.81   | 5.14   | 3.91   |
| 对比例 1   | 9.38    | 5.64   | 3.36   | 1.65   |
| 对比例 2   | 10.49   | 6.04   | 3.48   | 1.66   |
| 实施例/对比例 | 容量(百分比) |        |        |        |
|         | 1C      | 3C     | 5C     | 7C     |
| 实施例 1   | 100.00% | 72.34% | 53.96% | 37.20% |
| 实施例 2   | 100.00% | 68.52% | 49.70% | 34.79% |
| 实施例 3   | 100.00% | 79.71% | 62.81% | 46.27% |
| 实施例 4   | 100.00% | 67.59% | 47.33% | 30.14% |
| 实施例 5   | 100.00% | 71.21% | 54.82% | 35.92% |
| 实施例 6   | 100.00% | 69.77% | 52.69% | 40.12% |
| 对比例 1   | 100.00% | 60.19% | 35.87% | 17.58% |
| 对比例 2   | 100.00% | 57.62% | 33.23% | 15.82% |

从表 1 的交流内阻可以看出,含有多金属氧酸盐-碳纳米管的复合正极材料的电池比单纯的磷酸铁锂正极材料的电池内阻小;从表 2 的大倍率数据可以看出,含有多金属氧酸盐-碳纳米管的复合正极材料的电池比单纯的磷酸铁锂正极材料的电池在 5C, 7C 要高出

15%—30%，显示出多金属氧酸盐—碳纳米管的复合正极材料良好的大电流放电特性。