



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102437334 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201110374926. 3

(22) 申请日 2011. 11. 23

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1 号

(72) 发明人 黄剑锋 孙莹 李意峰 曹丽云

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 陆万寿

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种碳纳米管 /LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料的微波水热合成方法

(57) 摘要

一种碳纳米管 /LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料的微波水热合成方法, 分别将 LiOH · H<sub>2</sub>O 或 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 与 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 加入去离子水中得溶液 A ; 向溶液 A 中加入柠檬酸得溶液 B ; 将碳纳米管 (CNT) 分散于浓 HNO<sub>3</sub> 浸泡后超声波清洗得纯化后的 CNT ; 向溶液 B 中加入纯化后的 CNT 得反应液 ; 将反应液倒入微波水热釜中, 密封微波水热釜, 将其放入温压双控微波水热反应仪中反应, 反应结束后, 自然冷却至室温, 离心分离后分别用去离子水和无水乙醇清洗后, 放入真空干燥箱内干燥得到碳纳米管 /LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料。本发明将微波法和水热法相结合, 制备 LiFePO<sub>4</sub> 锂离子复合电池粉体在液相中一次完成, 操作简单, 不需要后期的退火热处理, 反应温度低、反应周期短、能耗小, 可以降低粉体的制备成本。

1. 一种碳纳米管 /LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料的微波水热合成方法,其特征在于:

1) 分别将分析纯的 LiOH·H<sub>2</sub>O 或 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 与 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 按照 Li : PO<sub>4</sub> : Fe = (0.5 ~ 6) : (1 ~ 5) : (0.5 ~ 5) 的摩尔比加入去离子水中,密封后置于恒温加热磁力搅拌器上搅拌配制成 Fe<sup>2+</sup> 浓度为 0.1 ~ 0.8mol/L 的溶液 A;

2) 按 LiOH·H<sub>2</sub>O 或 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 质量之和与柠檬酸为 1 : (0.5 ~ 3) 的质量比向溶液 A 中加入分析纯的柠檬酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O),常温下磁力搅拌均匀得溶液 B;

3) 将碳纳米管 (CNT) 分散于浓 HNO<sub>3</sub> 中,在 50 ~ 100℃ 下保温浸泡 5 ~ 15h,然后置于水浴温度为 40℃ ~ 70℃、超声功率为 100W ~ 500W 的超声波清洗器中超声清洗 1 ~ 6h 后,分别用去离子水和无水乙醇清洗得纯化后的 CNT;

4) 向溶液 B 中加入溶液 B 质量 0.2 ~ 15% 纯化后的 CNT,常温下磁力搅拌均匀得反应液;

5) 将反应液倒入微波水热釜中,密封微波水热釜,将其放入温压双控微波水热反应仪中,水热温度控制在 120 ~ 200℃,压力控制在 1.0 ~ 4.0MPa,微波功率控制在 200 ~ 1000w,反应 10 ~ 120min;

6) 反应结束后,自然冷却至室温,离心分离后分别用去离子水和无水乙醇清洗后,放入 40 ~ 100℃ 的真空干燥箱内干燥得到碳纳米管 /LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料。

## 一种碳纳米管/LiFePO<sub>4</sub>锂离子电池正极材料的微波水热合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管/LiFePO<sub>4</sub>锂离子电池纳米粉体的制备方法,具体涉及一种碳纳米管/LiFePO<sub>4</sub>锂离子电池正极材料的微波水热合成方法。

### 技术背景

[0002] LiFePO<sub>4</sub>具有橄榄石结构,能可逆的嵌入和脱嵌锂离子。同时具有高能量密度,性能稳定、安全性高、环境友好以及价格更加便宜等优点。该材料理论比容量高,为170mAh/g<sup>-1</sup>,相对于锂金属负极具有平坦而适中的放电平台(3.4V左右),因此被认为是最具有潜力的锂离子电池正极材料。但是纯LiFePO<sub>4</sub>存在一个由晶体结构决定的缺点:电导率小(约为10<sup>-9</sup>S/cm)、离子扩散系数低(约为10<sup>-11</sup>~10<sup>-10</sup>S/cm),导致其于大电流密度下放电的容量急剧下降,循环性能也变差,限制了LiFePO<sub>4</sub>的应用。

[0003] 近年来,许多研究者开展改善LiFePO<sub>4</sub>性能的研究,其中包括包覆和掺杂技术。碳纳米管的导电率高,比表面积利用率大,在充放电过程中表现出良好的循环寿命。I. V. Thorat 等 [Thorat I V, Mathur V, Harb J N, et al. Performance of carbonfiber-containing LiFePO<sub>4</sub> cathodes for high-power applications[J]. J Power Sources, 2006, 162(1) :673-678.] 制备的使用8%碳纤维(CF)、84%LiFePO<sub>4</sub>和8%聚偏氟乙烯(PVDF)电极的2048型电池,最大充电比功率为3882W/kg;M. S. Bhuvanewari 等 [Bhuvanewari M S, Bramnik N N, Ensling D, et al. Synthesis and characterization of carbon nano fiber/LiFePO<sub>4</sub> composites for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2008, 180(1) :553-560.] 用溶胶-凝胶法制备碳纳米纤维,所得电池的比容量比用炭黑时高20mAh/g。碳纳米管(CNT)的电导率较高且一维结构显著,可提高正极材料的导电性。X. L. Li 等 [Li X L, Kang F Y, Bai X D, et al. A novel network composite cathode of LiFePO<sub>4</sub>/multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(4) :663-666.] 固相混合了CNT、LiFePO<sub>4</sub>粉体和粘结剂,所得电极的0.1C比容量比加CF时约高20mAh/g,1.0C比容量超过146mAh/g;Wang 等 [L. Wang, Y. D. Huang, R. R. Jiang and D. Z. Jia, Nano-LiFePO<sub>4</sub>/MWCNT Cathode Materials Prepared by Room-Temperature Solid-State Reaction and Microwave Heating[J]. Electrochem, 2007, 154(11) :A1015-A1019.] 固相混合原料,用微波法合成了具有良好的循环冲放电性能的纳米级LiFePO<sub>4</sub>/MWCNT粉体,0.5C比容量达到145mAh/g;J. Xu 等人 [XU J, CHEN G, LI X. Electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode material coated with multi-wall carbon nanotubes[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 118(1) :9-11.] 制备了包覆多壁碳纳米管的LiFePO<sub>4</sub>,电阻的减小使其在0.3C倍率下质量比容量达到了160.3mAh/g,经过50次循环后容量衰减只有0.4%;Muraliganth 等 [T. Muraliganth, A. V. Murugan and A. Manthiram, Nanoscale networking of LiFePO<sub>4</sub> nanorods synthesized by amicrowave-solvothermal route with carbon

nanotubes for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry. 2008, 18 : 5661-5668. ]用微波溶剂法制备出单晶  $\text{LiFePO}_4/\text{MWCNT}$  材料,且不用后期退火处理即可获得极好的电子电导率。上述方法用碳纳米管有效的改善了粉体的电化学性能,质量比容量和循环性能都有了较大的提高,但由于 CNT 的不溶性和一团聚等缺点,使其不易分散,而至今  $\text{LiFePO}_4$  和 CNT 湿法混合的研究却很少。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种制备温度低,反应时间短,工艺操作简单,且粉体粒径均匀,能耗小的碳纳米管/ $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料的微波水热合成方法。所制备的电池材料具有较高的电子电导率和快的离子扩散速率,从而获得良好的循环冲放电性能。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的制备方法是:

[0006] 1) 分别将分析纯的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  与  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  按照  $\text{Li} : \text{PO}_4 : \text{Fe} = (0.5 \sim 6) : (1 \sim 5) : (0.5 \sim 5)$  的摩尔比加入去离子水中,密封后置于恒温加热磁力搅拌器上搅拌配制成  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $0.1 \sim 0.8\text{mol/L}$  的溶液 A;

[0007] 2) 按  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量之和与柠檬酸为  $1 : (0.5 \sim 3)$  的质量比向溶液 A 中加入分析纯的柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),常温下磁力搅拌均匀得溶液 B;

[0008] 3) 将碳纳米管 (CNT) 分散于浓  $\text{HNO}_3$  中,在  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  下保温浸泡  $5 \sim 15\text{h}$ ,然后置于水浴温度为  $40^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 、超声功率为  $100\text{W} \sim 500\text{W}$  的超声波清洗器中超声清洗  $1 \sim 6\text{h}$  后,分别用去离子水和无水乙醇清洗得纯化后的 CNT;

[0009] 4) 向溶液 B 中加入溶液 B 质量  $0.2 \sim 15\%$  纯化后的 CNT,常温下磁力搅拌均匀得反应液;

[0010] 5) 将反应液倒入微波水热釜中,密封微波水热釜,将其放入温压双控微波水热反应仪中,水热温度控制在  $120 \sim 200^\circ\text{C}$ ,压力控制在  $1.0 \sim 4.0\text{MPa}$ ,微波功率控制在  $200 \sim 1000\text{w}$ ,反应  $10 \sim 120\text{min}$ ;

[0011] 6) 反应结束后,自然冷却至室温,离心分离后分别用去离子水和无水乙醇清洗后,放入  $40 \sim 100^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内干燥得到碳纳米管/ $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料。

[0012] 微波水热法是一种快速制备粒径分布窄、形貌均一的纳米粒子的方法,具有其他一些方法不可比拟的优越性,微波受热均匀。与常规水热法相比,反应时间更短、反应温度更低,并且微波的非热效应影响产物品型的形成。合成的粉体具有粒径分布窄,分散性好,团聚少,颗粒完整等优点,而且与传统方法相比,其合成速率和能效均高的多。本发明将微波法和水热法相结合,可以获得粒径均匀的粉体。采用碳纳米管掺杂可以有效的提高的粉体的电性能,使其  $1\text{C}$  放电比容量达到  $160\text{mAh/g}$  以上并具有稳定的循环性能。制备  $\text{LiFePO}_4$  锂离子复合电池粉体在液相中一次完成,操作简单,不需要后期的退火热处理,反应温度低、反应周期短、能耗小,可以降低粉体的制备成本,而且合成的粉体稳定性好,且可在较宽的工艺范围内制备出高质量、粒度小 ( $30\text{-}60\text{nm}$ )、粒径均匀、无团聚的纳米粉体。

### 附图说明

[0013] 图 1 为实施例 1 所制备的磷酸铁锂粉体的 X-射线衍射 (XRD) 图谱。其中横坐标为  $2\theta$  角,纵坐标为衍射强度。

[0014] 图 2 为实施例 1 所制备的磷酸铁锂粉体的场发射扫描电镜 (FE-SEM) 照片。

[0015] 具体实施方法：

[0016] 实施例 1：

[0017] 1) 分别将分析纯的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  与  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  按照  $\text{Li} : \text{PO}_4 : \text{Fe} = 3 : 1 : 1$  的摩尔比加入去离子水中,密封后置于恒温加热磁力搅拌器上搅拌配制成  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $0.2\text{mol/L}$  的溶液 A；

[0018] 2) 按  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量之和与柠檬酸为  $1 : 0.5$  的质量比向溶液 A 中加入分析纯的柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),常温下磁力搅拌均匀得溶液 B；

[0019] 3) 将碳纳米管 (CNT) 分散于浓  $\text{HNO}_3$  中,在  $80^\circ\text{C}$  下保温浸泡 10h,然后置于水浴温度为  $40^\circ\text{C}$ 、超声功率为  $300\text{W}$  的超声波清洗器中超声清洗 5h 后,分别用去离子水和无水乙醇清洗得纯化后的 CNT；

[0020] 4) 向溶液 B 中加入溶液 B 质量  $0.2\%$  纯化后的 CNT,常温下磁力搅拌均匀得反应液；

[0021] 5) 将反应液倒入微波水热釜中,密封微波水热釜,将其放入温压双控微波水热反应仪中,水热温度控制在  $120^\circ\text{C}$ ,压力控制在  $3\text{MPa}$ ,微波功率控制在  $600\text{w}$ ,反应  $120\text{min}$ ；

[0022] 6) 反应结束后,自然冷却至室温,离心分离后分别用去离子水和无水乙醇清洗后,放入  $60^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内干燥得到碳纳米管 / $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料。

[0023] 将所得的碳纳米管 / $\text{LiFePO}_4$  粉体用日本理学 D/max2000PC X-射线衍射仪分析样品 (图 1),发现产物为 JCPDS 编号为 40-1499 的正交晶系的  $\text{LiFePO}_4$  微晶。将该样品用 JSM-6390A 型扫描电子显微镜 (图 2) 进行观察,从照片可以看出碳纳米管穿插在  $\text{LiFePO}_4$  微晶之间。

[0024] 实施例 2：

[0025] 1) 分别将分析纯的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  与  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  按照  $\text{Li} : \text{PO}_4 : \text{Fe} = 1 : 3 : 0.5$  的摩尔比加入去离子水中,密封后置于恒温加热磁力搅拌器上搅拌配制成  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $0.1\text{mol/L}$  的溶液 A；

[0026] 2) 按  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量之和与柠檬酸为  $1 : 1.5$  的质量比向溶液 A 中加入分析纯的柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),常温下磁力搅拌均匀得溶液 B；

[0027] 3) 将碳纳米管 (CNT) 分散于浓  $\text{HNO}_3$  中,在  $50^\circ\text{C}$  下保温浸泡 15h,然后置于水浴温度为  $50^\circ\text{C}$ 、超声功率为  $100\text{W}$  的超声波清洗器中超声清洗 3h 后,分别用去离子水和无水乙醇清洗得纯化后的 CNT；

[0028] 4) 向溶液 B 中加入溶液 B 质量  $3\%$  纯化后的 CNT,常温下磁力搅拌均匀得反应液；

[0029] 5) 将反应液倒入微波水热釜中,密封微波水热釜,将其放入温压双控微波水热反应仪中,水热温度控制在  $160^\circ\text{C}$ ,压力控制在  $2.0\text{MPa}$ ,微波功率控制在  $200\text{w}$ ,反应  $40\text{min}$ ；

[0030] 6) 反应结束后,自然冷却至室温,离心分离后分别用去离子水和无水乙醇清洗后,放入  $80^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内干燥得到碳纳米管 / $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料。

[0031] 实施例 3：

[0032] 1) 分别将分析纯的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  与  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  按照  $\text{Li} : \text{PO}_4 : \text{Fe} = 0.5 : 2 : 2$  的摩尔比加入去离子水中,密封后置于恒温加热磁力搅拌器上搅拌配制成  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $0.5\text{mol/L}$  的溶液 A；

[0033] 2) 按  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量之和与柠檬酸为 1 : 2 的质量比向溶液 A 中加入分析纯的柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 常温下磁力搅拌均匀得溶液 B ;

[0034] 3) 将碳纳米管 (CNT) 分散于浓  $\text{HNO}_3$  中, 在  $100^\circ\text{C}$  下保温浸泡 5h, 然后置于水浴温度为  $60^\circ\text{C}$ 、超声功率为 400W 的超声波清洗器中超声清洗 1h 后, 分别用去离子水和无水乙醇清洗得纯化后的 CNT ;

[0035] 4) 向溶液 B 中加入溶液 B 质量 8% 纯化后的 CNT, 常温下磁力搅拌均匀得反应液 ;

[0036] 5) 将反应液倒入微波水热釜中, 密封微波水热釜, 将其放入温压双控微波水热反应仪中, 水热温度控制在  $180^\circ\text{C}$ , 压力控制在 1.0MPa, 微波功率控制在 800w, 反应 100min ;

[0037] 6) 反应结束后, 自然冷却至室温, 离心分离后分别用去离子水和无水乙醇清洗后, 放入  $40^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内干燥得到碳纳米管 / $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料。

[0038] 实施例 4 :

[0039] 1) 分别将分析纯的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  与  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  按照  $\text{Li} : \text{PO}_4 : \text{Fe} = 4 : 4 : 5$  的摩尔比加入去离子水中, 密封后置于恒温加热磁力搅拌器上搅拌配制成  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 0.8mol/L 的溶液 A ;

[0040] 2) 按  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量之和与柠檬酸为 1 : 2.5 的质量比向溶液 A 中加入分析纯的柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 常温下磁力搅拌均匀得溶液 B ;

[0041] 3) 将碳纳米管 (CNT) 分散于浓  $\text{HNO}_3$  中, 在  $70^\circ\text{C}$  下保温浸泡 8h, 然后置于水浴温度为  $70^\circ\text{C}$ 、超声功率为 200W 的超声波清洗器中超声清洗 6h 后, 分别用去离子水和无水乙醇清洗得纯化后的 CNT ;

[0042] 4) 向溶液 B 中加入溶液 B 质量 10% 纯化后的 CNT, 常温下磁力搅拌均匀得反应液 ;

[0043] 5) 将反应液倒入微波水热釜中, 密封微波水热釜, 将其放入温压双控微波水热反应仪中, 水热温度控制在  $200^\circ\text{C}$ , 压力控制在 4.0MPa, 微波功率控制在 400w, 反应 10min ;

[0044] 6) 反应结束后, 自然冷却至室温, 离心分离后分别用去离子水和无水乙醇清洗后, 放入  $100^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内干燥得到碳纳米管 / $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料。

[0045] 实施例 5 :

[0046] 1) 分别将分析纯的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  与  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  按照  $\text{Li} : \text{PO}_4 : \text{Fe} = 6 : 5 : 3$  的摩尔比加入去离子水中, 密封后置于恒温加热磁力搅拌器上搅拌配制成  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 0.6mol/L 的溶液 A ;

[0047] 2) 按  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量之和与柠檬酸为 1 : 3 的质量比向溶液 A 中加入分析纯的柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 常温下磁力搅拌均匀得溶液 B ;

[0048] 3) 将碳纳米管 (CNT) 分散于浓  $\text{HNO}_3$  中, 在  $60^\circ\text{C}$  下保温浸泡 12h, 然后置于水浴温度为  $55^\circ\text{C}$ 、超声功率为 500W 的超声波清洗器中超声清洗 4h 后, 分别用去离子水和无水乙醇清洗得纯化后的 CNT ;

[0049] 4) 向溶液 B 中加入溶液 B 质量 15% 纯化后的 CNT, 常温下磁力搅拌均匀得反应液 ;

[0050] 5) 将反应液倒入微波水热釜中, 密封微波水热釜, 将其放入温压双控微波水热反应仪中, 水热温度控制在  $140^\circ\text{C}$ , 压力控制在 2.0MPa, 微波功率控制在 1000w, 反应 80min ;

[0051] 6) 反应结束后, 自然冷却至室温, 离心分离后分别用去离子水和无水乙醇清洗后, 放入  $50^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内干燥得到碳纳米管 / $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池正极材料。

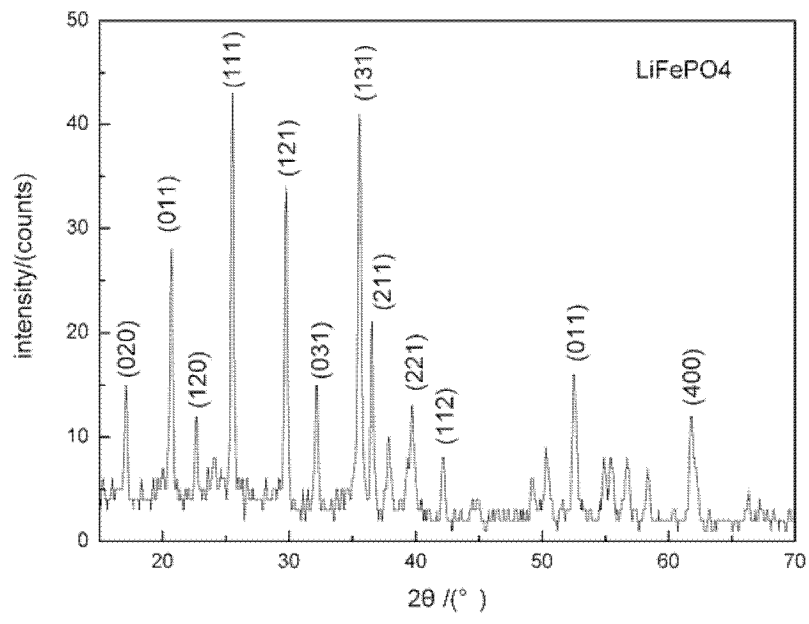


图 1

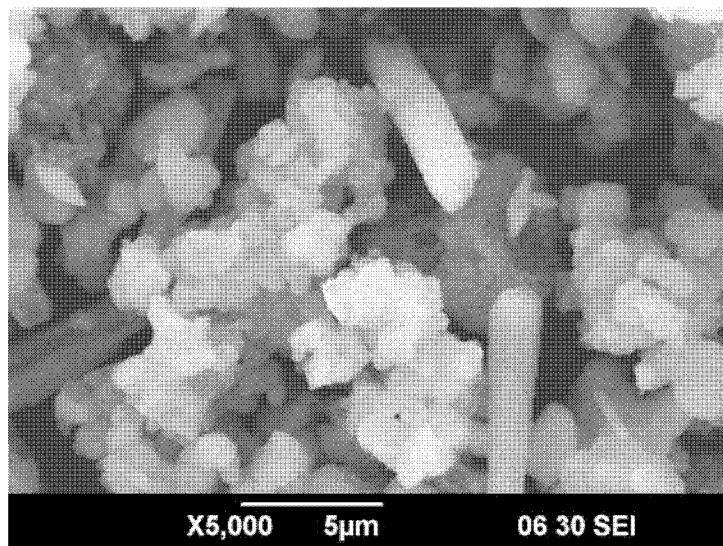


图 2