



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101969112 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201010299811. 8

(22) 申请日 2010. 09. 30

(73) 专利权人 湛江市聚鑫新能源有限公司

地址 524051 广东省湛江市坡头区官渡工业园内

专利权人 张万红

(72) 发明人 吴其修 张万红

(74) 专利代理机构 深圳市中知专利商标代理有限公司 44101

代理人 孙皓 林虹

(51) Int. Cl.

H01M 4/133(2010. 01)

H01M 4/1393(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101087021 A, 2007. 12. 12, 权利要求 1 - 2.

CN 1979929 A, 2007. 06. 13, 说明书第 2 页第 3 段至第 4 页第 3 段.

US 2010092868 A1, 2010. 04. 15, 说明书第

24、28、38 段 .

CN 101630732 A, 2010. 01. 20, 权利要求 1 - 10.

CN 101682025 A, 2010. 03. 24, 权利要求 1 - 3, 说明书第 6 页第 3 段和第 6 页最后一段 .

CN 1889290 A, 2007. 01. 03, 权利要求 1 - 8, 说明书第 13 页至 14 页表 1.

CN 101841017 A, 2010. 09. 22, 权利要求 1 - 4, 说明书第 27 至 29 段, 附图 1 - 2.

CN 101630732 A, 2010. 01. 20, 权利要求 1 - 10.

CN 101841017 A, 2010. 09. 22, 权利要求 1 - 4, 说明书第 27 至 29 段, 附图 1 - 2.

审查员 谷得龙

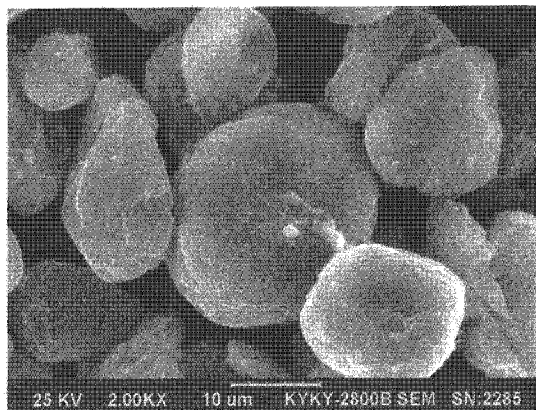
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

锂离子电池用正、负极材料的改性方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池用正、负极材料及其改性方法,要解决的技术问题是提高电极材料的电化学性能。本发明的锂离子电池用正、负极材料,表面包覆有一层网状结构的碳纳米管或纳米碳纤维,负极材料的包覆层厚度为 1 ~ 400nm,正极材料的包覆量为电极材料的 0.5 ~ 5%。其改性方法包括以下步骤:形成电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物,加水搅拌使其成糊状物,加热反应。本发明与现有技术相比,在表面包覆一层网状碳纳米管或纳米碳纤维,材料各个方面的性能都得到了改善,提高了电极材料的电化学性能,达到材料应用时不需要额外的加入导电剂的目的,简化锂离子电池极片的制作工艺。



CN 101969112 B

1. 一种锂离子电池用正、负极材料的改性方法,包括以下步骤:一、将电极材料与催化剂按质量比 100 :0.1 ~ 5 机械混合后,放入加热反应装置中,通以碳源气体,并通以保护性气体作为载源气体,以 0.2 ~ 10℃ / 分钟的升温速度升到 400 ~ 900℃之后保温 1 ~ 72 小时,生成碳纳米管或纳米碳纤维,形成电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物;所述电极材料包括正极材料和负极材料,其形状为球状、类球型、椭圆或块状,正极材料为磷酸系正极材料、硅酸系正极材料,负极材料为石墨类或非石墨类负极材料;所述催化剂为铁、铁氧化物、钴、钴氧化物、镍、镍氧化物或二茂铁;所述碳源气体为甲烷、乙烷、乙烯、乙炔或二甲苯;所述保护性气体为氮气、氦气或氩气;二、把电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物冷却后与氧化剂按照 1 :1 ~ 100 的质量比加入反应釜中,加水搅拌均匀使其成糊状物;所述氧化剂是高氯酸钾、重铬酸钾、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、过硫酸钠和氢氟酸中任两种或三种的混合物;三、将糊状物以 0.2 ~ 10℃ / 分钟的加热速度加热到 50 ~ 400℃的温度下反应 1 ~ 20 小时,制得电极材料表面包覆有一层网状结构的碳纳米管或纳米碳纤维材料。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池用正、负极材料的改性方法,其特征在于:所述电极材料表面包覆有一层网状结构的碳纳米管或纳米碳纤维材料经过冷却、洗涤、分离、烘干、筛分。

3. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池用正、负极材料的改性方法,其特征在于:所述碳源气体和保护性气体的体积比为 0.1 ~ 10:1。

4. 根据权利要求 3 所述的锂离子电池用正、负极材料的改性方法,其特征在于:所述加热反应装置为管式炉、马弗炉或回转炉,所述机械混合方式采用湿法搅拌磨、行星式球磨机或滚筒球磨,机械混合材质为不锈钢、玛瑙和氧化锆中的一种或两种的混合材质。

## 锂离子电池用正、负极材料的改性方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池材料的改性方法,特别是一种锂离子电池材料的改性方法。

### 背景技术

[0002] 当今,锂离子电池已经广泛地应用于数码类产品、灯具、移动电源及各种电子设备。随着科技的不断进步,数码产品、电子设备等逐步地向小型化和个性化方向发展,这就需要电池具有更小的体积和更高的比能量输出,即具有更高的能量密度。此外,在交通工具方面,由于用油的交通工具存在废气污染、噪声污染严重,且又伴随有能源枯竭的问题,电动汽车和电动自行车成为其有效的替代者,它不用油、无污染,世界上很多国家都投入了巨大的人力和物力在研制电动交通工具,而动力电池是制约其发展的重要因素,电动交通工具需要大容量、低成本、高稳定性和安全性能的电池。而在航空航天方面需要锂离子电池具有更高的循环寿命、更好的高低温充放电性能和安全性能。这些都对锂离子电池用正、负极材料提出了更高的要求。

[0003] 目前商品化的锂电池负极材料,主要是各种碳基负极材料。在众多的碳材料当中,石墨化碳材料由于具有良好的层片状结构,适合锂离子的嵌入和脱嵌,形成石墨-锂层间化合物,具有较高的比容量,接近  $\text{LiC}_6$  的理论比容量  $372\text{mAh/g}$ ,同时它还具有良好的充放电电压平台和较低的嵌脱锂电位,且来源广泛、价格便宜,因此目前商品化锂离子电池大量采用石墨类碳材料作为负极材料。但在应用中,仍存在一些问题,最主要的是加工性能方面的问题。用于锂离子电池的球形石墨的直径一般在  $1$  到  $50\mu\text{m}$  左右,这就使得锂离子在石墨晶体中的扩散路径比较长,即在大电流充放电的情况下,锂离子的嵌入和脱嵌比较困难,若是把石墨颗粒的直径降低到纳米级别,则在加工性能方面将会出现问题,例如在调制浆料的过程中就会出现浆料过于粘稠或过稀的情况,将给后续的涂布极片造成很大困难。此外锂离子电池的极片在制备过程中需要进行辊压,在此过程中涂布于集流体上的石墨颗粒易于形成平行于集流体的定向排列,在反复充放电过程中锂离子进入和脱出石墨晶体内部时引起石墨的  $c$  轴方向产生较大应变,导致电极结构破坏,影响了循环性能,并且片状石墨颗粒定向排列的结果还会造成锂离子从石墨晶体的侧面进入和脱出的阻力加大,快速充放电性能变差;不仅如此,极片在进行较强的辊压之后,由于石墨颗粒被压的比较密实,电解液很难渗透到极片的内部,即石墨的吸液能力变差,这将严重影响电池的循环性能。为增强石墨颗粒与集流体的粘结性,在制备锂离子电池用的浆料时加入大量粘合剂,这会增大电池的内阻,降低放电容量,快速充放电和循环能力变差。对于正极材料,也存在着一些问题,如钴酸锂在应用于动力电池时就存在安全性的问题;磷酸铁锂的导电性较差。除此之外,锂离子电池制造工艺中,正、负极材料均需加入导电剂,而导电剂与电极材料混合的均匀程度直接影响电池的性能。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种锂离子电池用正、负极材料的改性方法,要解决的技术

问题是提高电极材料的电化学性能。

[0005] 本发明采用以下技术方案：一种锂离子电池用正、负极材料的改性方法，包括以下步骤：一、将电极材料与催化剂按质量比 100 : 0.1 ~ 5 机械混合后，放入加热反应装置中，通以碳源气体，并通以保护性气体作为载源气体，以 0.2 ~ 10℃ / 分钟的升温速度升到 400 ~ 900℃ 之后保温 1 ~ 72 小时，生成碳纳米管或纳米碳纤维，形成电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物；所述电极材料包括正极材料和负极材料，其形状为球状、类球型、椭圆或块状，正极材料为磷酸系正极材料、硅酸系正极材料，负极材料为石墨类或非石墨类负极材料；所述催化剂为铁、铁氧化物、钴、钴氧化物、镍、镍氧化物或二茂铁；所述碳源气体为甲烷、乙烷、乙烯、乙炔或二甲苯；所述保护性气体为氮气、氦气或氩气；二、把电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物冷却后与氧化剂按照 1 : 1 ~ 100 的质量比加入反应釜中，加水搅拌均匀使其成糊状物；所述氧化剂是高氯酸钾、重铬酸钾、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、过硫酸钠和氢氟酸中任两种或三种的混合物；三、将糊状物以 0.2 ~ 10℃ / 分钟的加热速度加热到 50 ~ 400℃ 的温度下反应 1 ~ 20 小时，制得电极材料表面包覆有一层网状结构的碳纳米管或纳米碳纤维材料。

[0006] 本发明的电极材料表面包覆有一层网状结构的碳纳米管或纳米碳纤维材料经过冷却、洗涤、分离、烘干、筛分。

[0007] 本发明的碳源气体和保护性气体的体积比为 0.1 ~ 10:1。

[0008] 本发明的加热反应装置为管式炉、马弗炉或回转炉，所述机械混合方式采用湿法搅拌磨、行星式球磨机或滚筒球磨，机械混合材质为不锈钢、玛瑙和氧化锆中的一种或两种的混合材质。

[0009] 本发明与现有技术相比，在电极材料表面包覆一层网状碳纳米管或纳米碳纤维，材料各个方面的性能都得到了一定的改善，提高了电极材料的电化学性能，包括在大电流情况下的快速充放电能力，即倍率性能、压实性能、导电性能以及吸液性能等，达到材料应用时不需要额外的加入导电试剂的目的，简化锂离子电池极片的制作工艺，可以不用再加入导电剂，使锂电池的制造工艺简单化。

## 附图说明

[0010] 图 1 为本发明实施例 2 的包覆了网状结构碳纳米管的石墨的电镜照片。

[0011] 图 2 为本发明实施例 2 的包覆了网状结构碳纳米管的石墨的 XRD 测试图。

[0012] 图 3 为本发明实施例 4 的植入了碳纳米管的磷酸铁锂的 SEM 照片。

## 具体实施方式

[0013] 下面结合实施例对本发明做进一步详细说明。本发明的锂离子电池用正、负极材料，在球状、类球型、椭圆或块状表面包覆有一层网状结构的碳纳米管或纳米碳纤维，碳纳米管或纳米碳纤维的包覆层厚度为 1 ~ 400nm，锂离子电池用正、负极材料粒度为 5 ~ 30 μ m。

[0014] 本发明的种锂离子电池用正、负极材料的改性方法，生长包覆植入方法包括以下步骤：

[0015] 一、将电极正极材料或负极材料，其形状为球状、类球型、椭圆或块状，正极材料为

磷酸系正极材料、硅酸系正极材料、过渡族金属及其衍生物正极材料,负极材料为石墨类或非石墨类负极材料,与催化剂铁、铁氧化物钴、钴氧化物、镍、镍氧化物、二茂铁或泡沫镍,按质量比 100 :0.1 ~ 5 机械混合,采用湿法搅拌磨(无锡新光粉体加工工艺有限公司的 SX-2 型搅拌球磨机)、行星式球磨机(南京驰顺科技发展有限公司的 XQM-2L 型球磨机)或滚筒球磨机(无锡新光粉体加工工艺有限公司的 BWX-3 型滚筒球磨机),机械混合材质为不锈钢、玛瑙和氧化锆中的一种或两种的混合材质,放入加热反应装置管式炉(合肥日新高温技术有限公司的 CVD(D)-02/20/1 低温管式炉)、马弗炉(合肥日新高温技术有限公司的 SX2-12-10 型马弗炉)或回转炉(合肥日新高温技术有限公司的 KY-R-G-2 型回转炉),通以碳源气体甲烷、乙烷、乙烯、乙炔或二甲苯,并通以保护性气体氮气、氩气或氙气作为载源气体,碳源气体和保护性气体的体积比为 0.1 ~ 10:1,以 0.2 ~ 10℃ / 分钟的升温速度升到 400 ~ 900℃ 之后,保温 1 ~ 72 小时,生成碳纳米管或纳米碳纤维,形成电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物,用扫描电镜(北京中科科仪技术发展有限责任公司的 KYKY-2800B 型扫描电镜)和 X 射线粉末衍射仪(荷兰 PANalytical 公司的 X' PertPRO 衍射仪)检测;

[0016] 二、把电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物冷却后与氧化剂按照 1 :1 ~ 100 的质量比加入反应釜中,氧化剂为高氯酸钾、重铬酸钾、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、过硫酸钠和氢氟酸中任两种或三种的混合物,加水搅拌均匀使其成糊状物;

[0017] 三、将糊状物以 0.2 ~ 10℃ / 分钟的加热速度加热到 50 ~ 400℃ 的温度下反应 1 ~ 20 小时,制得电极材料表面包覆有一层网状结构的碳纳米管或纳米碳纤维材料,用扫描电镜(北京中科科仪技术发展有限责任公司的 KYKY-2800B 型扫描电镜)和 X 射线粉末衍射仪(荷兰 PANalytical 公司的 X' PertPRO 衍射仪)进行检测;

[0018] 四、经过冷却、洗涤、分离、烘干、筛分。

[0019] 本发明的种锂离子电池用正、负极材料的改性方法,分散包覆植入方法包括以下步骤:

[0020] 一、配置质量浓度为 0.1 ~ 30% 的分散剂溶液,分散剂为乙醇、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化氨、聚丙烯酸、壬基苯氧基聚氧乙烯乙醇类表面活性剂和乙二醇中的一种以上的混合物,将碳纳米管或纳米碳纤维加入其中,碳纳米管或纳米碳纤维占分散剂溶液的质量浓度为 1 ~ 10%,分散处理 1 ~ 100 小时,采用超声设备(深圳市科工达超声设备有限公司的 TU-28-1500 型超声设备)、高速搅拌机(上海索维公司的 SWFS 型高速分散机)和乳化设备(上海索维公司的 STAY 型高剪切分散乳化机)其中的一种或两种以上组合使用,得到碳纳米管或纳米碳纤维分散液,用扫描电镜(北京中科科仪技术发展有限责任公司的 KYKY-2800B 型扫描电镜)进行检测;

[0021] 二、将电极正极材料和负极材料,其形状为球状、类球型、椭圆或块状,正极材料为磷酸系正极材料、硅酸系正极材料、过渡族金属及其衍生物正极材料,负极材料为石墨类或非石墨类负极材料,与碳纳米管或纳米碳纤维的质量比为 100 :0.5 ~ 5 放入分散液中分散处理 1 ~ 20 小时,采用超声设备(TU-28-1500 型超声设备)、高速搅拌机(上海索维公司的 SWFS 型高速分散机)和乳化设备(上海索维公司的 STAY 型高剪切分散乳化机)其中的一种或两种以上组合使用,然后干燥(常州铁鹏机械制造有限公司的 RXH-4-B 型热风循环烘箱),得到表面包覆有一层网状结构的碳纳米管或纳米碳纤维的电极材料,表面的包覆量为电极材料的 0.5 ~ 5%,用扫描电镜(北京中科科仪技术发展有限责任公司的 KYKY-2800B 型扫描

电镜)和 X 射线粉末衍射仪(荷兰 PANalytical 公司的 X'PertPRO 衍射仪)进行检测;

[0022] 三、干燥、筛分。

[0023] 对上述方法制得的材料制成成品电池进行电化学性能测试。测试包覆了碳纳米管或纳米碳纤维的石墨负极材料时,以  $\text{LiCoO}_2$  为正极;测试包覆了碳纳米管或纳米碳纤维的正极材料时,以石墨为负极。在调制浆料时不需要加入导电剂,以  $1\text{M LiPF}_6(\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC} = 1:1:1, \text{v/v})$  溶液为电解液,聚丙烯微孔膜为隔膜,组装成 053048A 型号的成品电池,用新威电池测试系统进行电化学的性能测试,以  $1\text{C}$  的速率进行充放电试验,充放电电压限制在  $4.2 \sim 3.0$  伏,测试电池循环 500 次的容量保持率  $C_{500}/C_1$ 。

[0024] 实施例 1,将 0.3 克二茂铁和 300 克天然球形石墨用行星式球磨机进行混合,使其混合均匀。把二茂铁和天然球形石墨的混合物放入石墨坩埚中,置于管式炉内,通以乙炔和氮气的混合气体,其体积比为  $0.1:1$ 。以  $0.2^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的加热速度加热到  $900^\circ\text{C}$  时间保温 1 小时,反应完成后,用扫描电镜测试反应完成后的样品。将催化剂、石墨和碳纳米管的混合物与浓硫酸、浓硝酸的混合酸按  $1:1$  的质量比混合,缓慢加水搅拌,待浆料成浆糊状,之后移入反应器中以  $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的加热速度加热到  $400^\circ\text{C}$  的条件下反应 1 小时,在反应过程中每隔 1 小时搅拌一次,间隔时间为 5 分钟。之后将浆料移入离心洗涤设备内,在 300 转/分钟的转速下持续加水洗涤至浆料的 PH 值呈中性,然后离心脱水使浆料的水分低于 40%,再在烘箱中以  $100^\circ\text{C}$  进行烘干,至水分低于 0.01%,筛分至平均粒度为  $20\ \mu\text{m}$ ,用 X 射线粉末衍射仪检测,晶体的平均层间距  $0.337\text{nm}$ ,包覆层为网状,厚度为  $10\text{nm}$ 。

[0025] 将实施例 1 制得的负极材料按所述步骤制作成品电池,用新威电池测试系统对电池充放电、循环性能进行测试,在极片的压实比为 1.55 的情况下,可逆比容量大于  $342\text{mAh/g}$ ,首次循环库仑效率大于 92%,循环 500 次容量保持率大于 85%;在极片的压实比为 1.75 的情况下,石墨的可逆比容量大于  $333\text{mAh/g}$ ,首次循环库仑效率大于 90%,循环 500 次容量保持率大于 80%。

[0026] 实施例 2,将 0.6 克的二茂铁和 300 克的天然球形石墨用滚筒式球磨机进行混合,使其混合均匀。把二茂铁和天然球形石墨的混合物放入石墨坩埚中,置于管式炉内,通以二甲苯和氮气的混合气体,其体积比为  $3:1$ 。以  $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度加热到  $800^\circ\text{C}$  保温 20 小时,反应完成后,用扫描电镜测试反应完成后的样品。将催化剂、石墨和碳纳米管的混合物和浓盐酸、氢氟酸的混合酸按  $1:50$  的质量比混合,缓慢加水搅拌,待浆料成浆糊状之后移入反应器中,以  $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度加热到  $300^\circ\text{C}$  的条件下反应 5 小时,在反应过程中每隔 1 小时搅拌一次,间隔时间为 5 分钟。之后将浆料移入离心洗涤设备内,在 300 转/分钟的转速下持续加水洗涤至浆料的 PH 值呈中性,然后离心脱水使浆料的水分低于 40%,再在烘箱中以  $100^\circ\text{C}$  进行烘干,至水分低于 0.01%,筛分至平均粒度为  $27\ \mu\text{m}$ ,用扫描电镜和 X 射线粉末衍射分析仪检测,如图 1 所示,在石墨表面留下了一层网状碳纳米管,如图 2 所示,用硅校准的方法对样品进行了 XRD 测试,晶体的平均层间为  $0.335\text{nm}$ ,包覆层为网状,厚度为  $20\text{nm}$ 。网状结构的包覆层减少了包覆材料的用量,并且改善了包覆效果,使包覆层强度提高,导电性能显著改善。

[0027] 将实施例 2 制得的负极材料按所述步骤制作成品电池,用新威电池测试系统对电池充放电、循环性能进行测试,在极片的压实比为 1.55 的情况下,可逆比容量大于  $347\text{mAh/g}$ ,首次循环库仑效率大于 93%,循环 500 次容量保持率大于 85%;在极片的压实比为 1.75 的

情况下,石墨的可逆比容量大于 335mAh/g,首次循环库仑效率大于 90%,循环 500 次容量保持率大于 82%。

[0028] 实施例 3,将 15 克的泡沫镍和 300 克的人造球形石墨用滚筒式球磨机进行混合,使其混合均匀。把泡沫镍和人造球形石墨的混合物放入石墨坩埚中,置于管式炉内,通以乙炔和氮气的混合气体,其体积比为 10 :1。以升温速度 10℃ / 分钟的升温速度加热到 400℃ 保温 72 小时,反应完成后,用扫描电镜测试反应完成后的样品,将催化剂、石墨和纳米碳纤维的混合物和浓盐酸、氢氟酸的混合酸按 1 :50 的质量比混合,缓慢加水搅拌,待浆料成浆糊状之后移入反应器中以升温速度 5℃ / 分钟的升温速度加热到 50℃ 的条件下反应 20 小时,在反应过程中每隔 1 小时搅拌一次,时间为 5 分钟。之后将浆料移入离心洗涤设备内,在 300 转 / 分钟的转速下持续加水洗涤至浆料的 PH 值呈中性,然后离心脱水使浆料的水分低于 40%,再在烘箱中以 100℃ 进行烘干,至水分低于 0.01%,筛分至平均粒度为 30 μ m,用 X 射线粉末衍射仪检测,晶体的平均层间距 0.343nm,包覆层为网状,厚度为 76nm。

[0029] 将实施例 3 制得的负极材料按所述步骤制作成品电池,用新威电池测试系统对电池充放电、循环性能进行测试,在极片的压实比为 1.55 的情况下,可逆比容量大于 341mAh/g,首次循环库仑效率大于 90%,循环 500 次容量保持率大于 83%;在极片的压实比为 1.75 的情况下,石墨的可逆比容量大于 332mAh/g,首次循环库仑效率大于 89%,循环 500 次容量保持率大于 82%。

[0030] 比较例 1,将未改性的石墨负极材料按所述步骤制作成品电池,用新威电池测试系统对电池充放电、循环性能进行测试,在极片的压实比为 1.55 的情况下,可逆比容量 327mAh/g,首次循环库仑效率 86%,循环 500 次容量保持率 77%;在极片的压实比为 1.75 的情况下,石墨的可逆比容量 319mAh/g,首次循环库仑效率 82%,循环 500 次容量保持率 72%。

[0031] 所述实施例 1 ~ 3 中,催化剂列举了二茂铁和泡沫镍,铁、铁氧化物钴、钴氧化物、镍、镍氧化物与二茂铁和泡沫镍都具有催化性质,且都是铁磁性物质,在石墨的加工过程中容易通过简单的工艺除去。在加热反应装置中,在与负极材料生成碳纳米管或纳米碳纤维,形成电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物过程中起到了催化作用,从而生成了碳纳米管或纳米碳纤维,随后与氧化剂加热反应,最终得到网状包覆层,从而提高了电极材料的电化学性能和加工性能,所以适用于本发明。

[0032] 所述实施例 1 ~ 3 中,氧化剂列举了浓硫酸和浓硝酸混合、浓盐酸和氢氟酸混合,高氯酸钾、重铬酸钾、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、过硫酸钠和氢氟酸具有共同的氧化性质,任两种或三种的混合与电极材料、催化剂与碳纳米管或纳米碳纤维的混合物反应过程中具有与金属催化剂反应的特性,起到去除金属催化剂的作用,所以高氯酸钾、重铬酸钾、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、过硫酸钠和氢氟酸中任两种或三种的混合物适用于本发明。

[0033] 实施例 4,用去离子水配置 400 毫升质量浓度为 10% 的乙二醇溶液,将 9 克碳纳米管加入其中,用超声棒处理 20 小时,在加入 300 克的磷酸铁锂超声处理 4 小时,然后在 100℃ 温度下干燥,至水分低于 0.01%,筛分至平均粒度为 5 μ m,用扫描电镜检测,包覆层为网状,包覆量为 3%。如图 3 所示,为高倍电镜的 SEM 图片,从图中可以清晰地看出碳纳米管已呈网状镶嵌其中。

[0034] 将实施例 4 制得的包覆了网状碳纳米管的磷酸铁锂制作成品电池,用新威电池测试系统对电池充放电、循环性能进行测试,在极片的压实比为 2.1 的情况下,可逆比容量大

于 141mAh/g,首次循环库仑效率大于 95%,循环 500 次容量保持率大于 96%;在极片的压实比为 2.5 的情况下,石墨的可逆比容量大于 131mAh/g,首次循环库仑效率大于 91%,循环 500 次容量保持率大于 92%。

[0035] 实施例 5,用去离子水配置 400 毫升质量浓度为 0.1% 的十六烷基三甲基溴化氨溶液,将 1.5 克碳纳米管加入其中,用超声棒处理 100 小时,在加入 300 克的磷酸铁锂超声处理 20 小时,然后在 100℃ 温度下干燥,至水分低于 0.01%,筛分平均粒度为 7 μm,用扫描电镜检测,包覆层为网状,包覆量为 0.5%。

[0036] 将实施例 5 制得的包覆了网状碳纳米管的磷酸铁锂制作电池,用新威电池测试系统对电池充放电、循环性能进行测试,在极片的压实比为 2.1 的情况下,可逆比容量大于 137mAh/g,首次循环库仑效率大于 93%,循环 500 次容量保持率大于 92%;在极片的压实比为 2.5 的情况下,石墨的可逆比容量大于 130mAh/g,首次循环库仑效率大于 91%,循环 500 次容量保持率大于 90%。

[0037] 实施例 6,用去离子水配置 400 毫升质量浓度为 30% 的聚丙烯酸溶液,将 15 克纳米碳纤维加入其中,用超声棒处理 1 小时,在加入 300 克的磷酸铁锂超声处理 2 小时,然后在 100℃ 温度下干燥,至水分低于 0.01%,筛分至平均粒度为 4 μm,用扫描电镜检测,包覆层为网状,包覆量为 5%。

[0038] 将实施例 6 制得的包覆了网状碳纳米管的磷酸铁锂制作电池,用新威电池测试系统对电池充放电、循环性能进行测试,在极片的压实比为 2.1 的情况下,可逆比容量大于 144mAh/g,首次循环库仑效率大于 95%,循环 500 次容量保持率大于 96%;在极片的压实比为 2.5 的情况下,石墨的可逆比容量大于 133mAh/g,首次循环库仑效率大于 912%,循环 500 次容量保持率大于 94%。

[0039] 比较例 2,将未改性的正极材料磷酸铁锂按所述步骤制作成品电池,用新威电池测试系统对电池充放电、循环性能进行测试,在极片的压实比为 2.1 的情况下,可逆比容量大于 123mAh/g,首次循环库仑效率大于 86%,循环 500 次容量保持率大于 78%;在极片的压实比为 2.5 的情况下,石墨的可逆比容量大于 119mAh/g,首次循环库仑效率大于 81%,循环 500 次容量保持率大于 73%。

[0040] 所述实施例 4 ~ 6 中,分散剂列举了乙二醇、十六烷基三甲基溴化氨和聚丙烯酸,乙醇、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化氨、聚丙烯酸、壬基苯氧基聚氧乙烯乙醇类表面活性剂和乙二醇中的一种以上的混合物,与乙二醇、十六烷基三甲基溴化氨和聚丙烯酸具有共同的降低液体表面张力的性质,在制得碳纳米管或纳米碳纤维分散液程中具有共同的加强碳纳米管分散的特性,随后使得碳纳米管或纳米碳纤维与电极材料最终形成网状包覆层提高了材料的电化学性能和加工性能,所以适用于本发明。

[0041] 本发明所制备的电极材料,可用于常规锂离子电池、锂离子动力电池。在电池的制备工艺中,此电极材料可直接用于制成浆料,而不用再加入导电剂,简化了工艺,确保了电池的性能。同时,碳纳米管或纳米碳纤维的均匀的包覆,延长了电池的循环寿命,提高了材料的倍率性能和压实性能。此发明的技术方案还可用于将碳纳米管或纳米碳纤维的均匀地包覆在其他的锂离子电池用正、负极材料的表面。

[0042] 本发明的锂离子电池负极材料在石墨表面均匀地包覆了一层碳纳米管或纳米碳纤维之后,负极材料具有优良的嵌、脱锂能力和循环稳定性。正极材料磷酸铁锂在包覆了碳

纳米管或纳米碳纤维后,导电性得到了较大幅度的提升,这样应用于锂离子电池时,在调制浆料的过程中,就不需要再额外的加入导电剂,实现了工艺的简单化,降低了成本。经过本发明的技术方案改性后的电极材料适用于常规锂离子电池正负极材料,即各类电子产品、消费类数码产品用的锂离子电池正负极材料;也适用于锂离子动力电池,即各类便携式器件、电动工具、电动车用锂离子电池正负极材料。

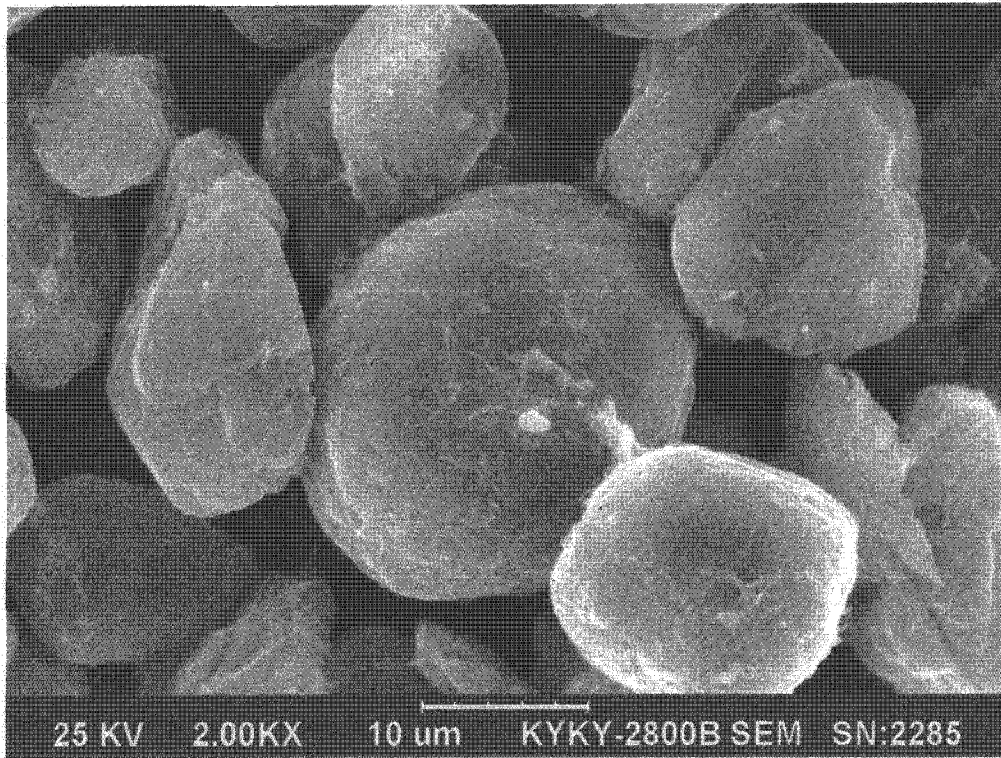


图 1

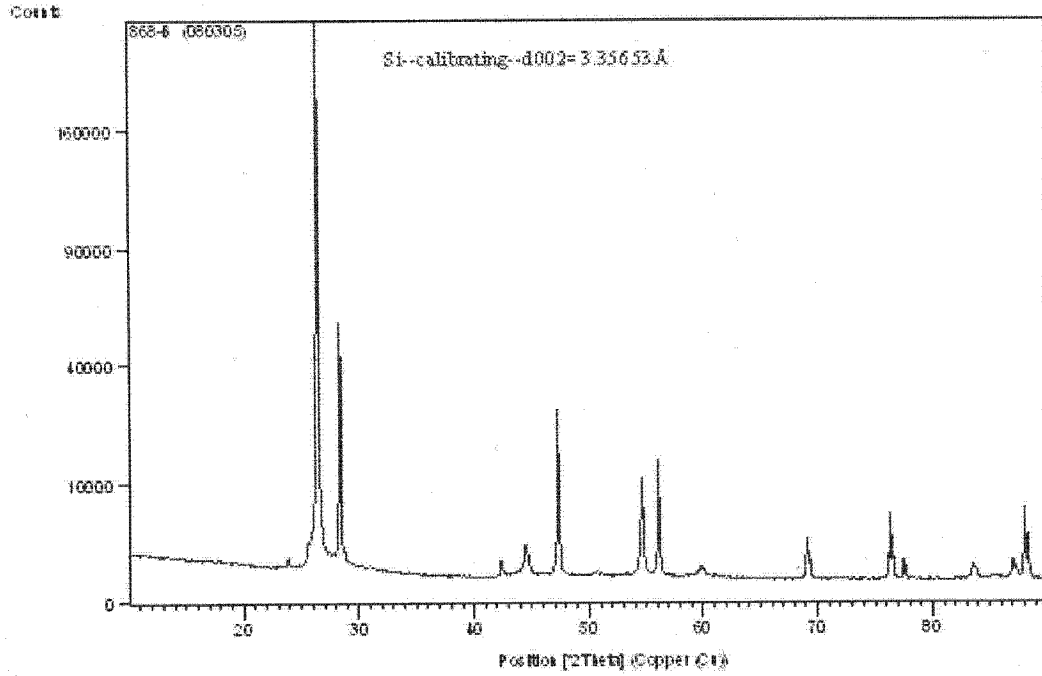


图 2

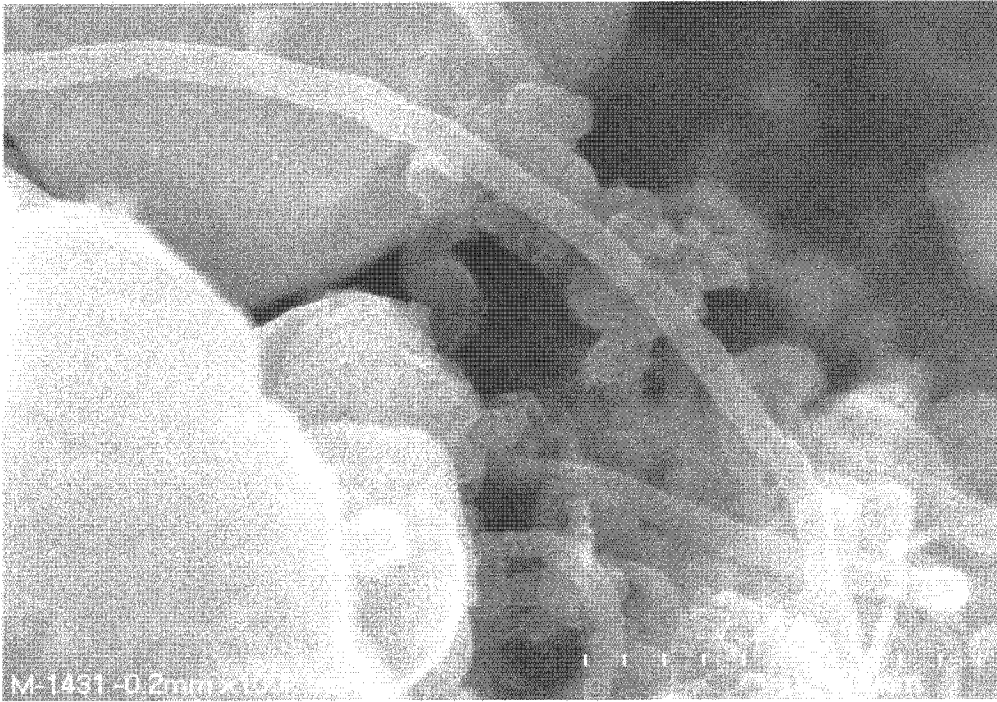


图 3