



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104241604 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201410500049. 3

(22) 申请日 2014. 09. 26

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38 号

(72) 发明人 钱国栋 王步雪 王子奇 崔元靖  
杨雨 王智宇

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公  
司 33200

代理人 韩介梅

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391 (2010. 01)

H01M 4/60 (2006. 01)

H01M 4/36 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法。通过在不同的条件下使用不同的前驱体将二氧化钛包覆在金属-有机框架材料表面并通过两步煅烧使其成为二氧化钛包覆氧化物的核壳结构,然后将核壳结构的材料与粘结剂、导电剂混合制备成锂离子电池电极材料。本发明制备的锂离子电池电极材料利用金属-有机框架材料为模板,通过煅烧将金属-有机框架材料转化为金属氧化物同时保持其多孔结构,并包覆二氧化钛形成核壳结构来减少电池循环过程中金属单质的溶出,同时缓解了锂插入所导致的结构破坏问题,从而提高锂离子电池的循环性能。

1. 一种核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将金属盐与有机配体溶解在溶剂中,金属盐与有机配体的摩尔比为 0.1-20,在 20-210℃下进行溶剂热反应 2-200 小时后,清洗,离心或过滤,得到以金属为节点、有机配体为连接单元的金属-有机框架材料;

2) 将金属-有机框架材料浸泡在溶剂中,然后向溶液中加入二氧化钛前驱体,前驱体与金属-有机框架材料的摩尔比为 1-50,搅拌下充分反应,得到二氧化钛包覆的金属-有机框架材料;

3) 将二氧化钛包覆的金属-有机框架材料在氩气气氛下于 250-400℃煅烧 2-5 小时,得到碳化的材料;继而将碳化后的材料在空气中 250-400℃煅烧 2-5 小时,得到二氧化钛包覆多孔金属氧化物的核壳结构材料;

4) 将二氧化钛包覆的多孔金属氧化物核壳结构材料、粘结剂和导电剂混合制成粉料,导电剂的重量占粉料总重量的 20-60%,粘结剂的重量占粉料总重量的 10-40%,将粉料在 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀制成浆料,每 1 克粉料对应 1-10 毫升 N-甲基吡咯烷酮,将浆料均匀的涂布于铜箔或铝箔表面,于 60-80℃真空干燥 10-24 小时,得到核壳结构锂离子电池电极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征在于步骤

1) 所述的金属盐为:  $ZnCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $InCl_3$ 、 $TbCl_3$ 、 $EuCl_3$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Fe(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $In(NO_3)_3$ 、 $Tb(NO_3)_3$ 、 $Eu(NO_3)_3$  和上述盐的水合物中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征在于步骤 1) 所述的有机配体是对苯二甲酸、甲基咪唑、4,5-咪唑二羧酸、均苯三甲酸、联苯二甲酸、苯并咪唑二羧酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、吡啶二羧酸和 1,3,5-三(对苯甲酸)苯中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征在于步骤 1) 所述的溶剂是水、甲醇、乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和丙醇中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征在于步骤 2) 所述的溶剂是水、甲醇、乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈和丙醇中的一种或几种。

6. 根据权利要求 1 所述的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征在于步骤 2) 所述的二氧化钛前驱体是钛酸四异丙酯、钛酸丁酯、氟化钛、氯化钛和二(2-羟基丙酸)二氢氧化二铵合钛中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1 所述的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征在于所述的粘结剂是聚偏氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氧乙烯和聚丙烯腈中的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征在于步骤 4) 所述的导电剂是科琴黑、乙炔黑、多孔碳、介孔碳和纳米碳管中的一种或几种。

9. 根据权利要求 1 所述的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,其特征是在步骤 2) 中加入催化剂,所述的催化剂为盐酸、硝酸和氢氧化钠中的一种或几种。

## 一种核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池电极材料的制备方法,特别是涉及一种制备二氧化钛包覆多孔金属氧化物核壳结构锂离子电池电极材料的方法。

### 背景技术

[0002] 21 世纪,在科技与经济的高速发展的同时,人们也面临着日益严重的能源和环境问题,包括二氧化碳的大量排放所诱发的温室效应以及能源枯竭等。面对上述问题,对清洁可循环能源(如太阳能,风能等)的充分利用成为了 21 世纪科学家们致力研究的主题之一,如电力汽车等。要想充分利用新能源,高效可循环储能装置就必不可少。在众多的储能装置之中,锂离子电池凭借其较高的比容量和能量密度得到了广泛的重视和应用。从 1991 年开始,锂离子电池已经被应用在便携式电子设备上。目前,尽管锂离子电池已经得到了很好的发展,但其固有的理论容量还是难以满足电力汽车长途运输的要求。

[0003] 金属氧化物是一类理想的锂离子电池电极材料,它具有传统锂离子电池所不具备的优势。首先,金属氧化物电极成本较低;其次,相比传统的锂离子电池,金属氧化物电极电池具有很高的理论容量,足以满足电力汽车长途运输的需求。然而,经过几十年的研究,金属氧化物电极电池还是难以实现大规模的生产应用,这主要是由于几个关键的问题还没有得到解决。氧化物电极电池在电极反应过程中存在放电过程生成不导电物质、金属单质溶出、大量的锂插入导致电极结构被破坏等问题,直接导致氧化物电极很不稳定,进而造成电池的循环性能差,库伦效率低。

[0004] 为了解决上述问题,在金属氧化物外包覆其他物质形成核壳结构电极近年来得到了广泛的关注。核壳结构的优势在于壳对核内物质起到了一定的保护作用,可以减少电池循环过程中活性物质的溶出,并缓解了锂插入所导致的体积膨胀所引发的接触失效问题,从而提高锂离子电池的循环性能。

[0005] 金属-有机框架材料是通过配体和金属的配位强键作用和氢键或者是  $\pi-\pi$  键等弱键作用合成的配位网络聚合物。类似于沸石材料,许多金属-有机框架材料具有永久的孔隙率。且由于有机配体的多样性以及配位形式的多样性使得金属-有机框架的孔道结构、大小以及功能的可设计性远好于多孔碳材料。以金属-有机框架材料为模板制备的金属氧化物,其保留了金属-有机框架材料的基本结构,即具有较高的孔隙率,这样相对于其它方法得到的金属氧化物,锂离子在电极中的扩散速率增加。并且,通过煅烧方法制备的多孔氧化物其表面大多疏水,可以大大提高与电解液的浸润性,提高电池性能。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种工艺简单,成本低廉,以金属-有机框架材料为模板制备核壳结构锂离子电池电极材料的方法。

[0007] 本发明的核壳结构锂离子电池电极材料的制备方法,包括以下步骤:

- 1) 将金属盐与有机配体溶解在溶剂中,金属盐与有机配体的摩尔比为 0.1-20,在

20-210℃下进行溶剂热反应 2-200 小时后,清洗,离心或过滤,得到以金属为节点、有机配体为连接单元的金属-有机框架材料;

2) 将金属-有机框架材料浸泡在溶剂中,然后向溶液中加入二氧化钛前驱体,前驱体与金属-有机框架材料的摩尔比为 1-50,搅拌下充分反应,得到二氧化钛包覆的金属-有机框架材料;

3) 将二氧化钛包覆的金属-有机框架材料在氩气气氛下于 250-400℃煅烧 2-5 小时,得到碳化的材料;继而将碳化后的材料在空气中 250-400℃煅烧 2-5 小时,得到二氧化钛包覆多孔金属氧化物的核壳结构材料;

4) 将二氧化钛包覆的多孔金属氧化物核壳结构材料、粘结剂和导电剂混合制成粉料,导电剂的重量占粉料总重量的 20-60%,粘结剂的重量占粉料总重量的 10-40%,将粉料在 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀制成浆料,每 1 克粉料对应 1-10 毫升 N-甲基吡咯烷酮,将浆料均匀的涂布于铜箔或铝箔表面;于 60-80℃真空干燥 10-24 小时,得到核壳结构锂离子电池电极材料。

[0008] 本发明步骤 1) 中所述的金属盐可以是  $ZnCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $InCl_3$ 、 $TbCl_3$ 、 $EuCl_3$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Fe(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $In(NO_3)_3$ 、 $Tb(NO_3)_3$ 、 $Eu(NO_3)_3$  和上述盐的水合物中的一种或几种。

[0009] 本发明步骤 1) 中所述的有机配体可以是对苯二甲酸,甲基咪唑,4,5-咪唑二羧酸,均苯三甲酸,联苯二甲酸,苯并咪唑二羧酸,2,5-二羟基对苯二甲酸,吡啶二羧酸和 1,3,5-三(对苯甲酸)苯中的一种或几种。所述用于溶解金属盐和有机配体的溶剂可以是水、甲醇、乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、丙醇中的一种或几种。

[0010] 本发明步骤 2) 中所述的溶剂可以是水、甲醇、乙醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、丙醇中的一种或几种。

[0011] 本发明步骤 2) 中所述的二氧化钛前驱体可以是钛酸四异丙酯、钛酸丁酯、氟化钛、氯化钛、二(2-羟基丙酸)二氢氧化二铵合钛(TALH)中的一种或几种。这些前驱体在特定的酸碱环境下会水解生成二氧化钛,可以使二氧化钛均匀的包覆在金属-有机框架材料表面。

[0012] 本发明中所述的粘结剂可以为聚偏氟乙烯(PVDF),聚偏二氟乙烯,聚氧乙烯和聚丙烯腈中的一种或几种。

[0013] 本发明中所述的导电剂可以是科琴黑、乙炔黑、多孔碳、介孔碳和纳米碳管中的一种或几种。

[0014] 为了提高反应速率,在步骤 2) 中除了加入二氧化钛前驱体外,还可以加入催化剂,催化剂可以为盐酸、硝酸和氢氧化钠中的一种或几种。

[0015] 本发明的有益效果在于:

本发明采用金属-有机框架材料为模板制备多孔金属氧化物,并在其表面包覆二氧化钛形成核壳结构。本发明的锂离子电池电极材料,其用二氧化钛为壳的核壳结构可以减少电池循环过程中金属单质的溶出,并缓解了锂插入所导致的结构破坏问题,从而提高锂离子电池电极材料的电化学性能。

附图说明

[0016] 图 1 是二氧化钛包覆多孔三氧化二铬的透射电镜图像；

图 2 是实施例 1 的锂离子电池电极材料及对比例的锂离子电池电极材料的循环容量对比图。

### 具体实施方式

#### [0017] 实施例 1

1) 在 70 ml 水热釜中加入六水合三氯化铬 1.86 克、对苯二甲酸 1.16 克、去离子水 50 毫升；搅拌 30 分钟后在 210℃ 反应 24 小时，得到金属-有机框架材料 MIL-101(Cr) 和配体的混合物。将混合物浸泡在乙醇与 N,N-二甲基甲酰胺的 1:1 混合溶液中清洗，并在 80℃ 保温 10 小时，取出后用乙醇清洗并离心，得到金属-有机框架材料 MIL-101(Cr)。

[0018] 2) 在 150 毫升烧杯中加入去离子水 108 毫升、金属-有机框架材料 MIL-101(Cr) 240 毫克和盐酸 0.996 毫升，搅拌 10 分钟后滴加 12 毫升 TALH 并继续搅拌 5 小时，得到二氧化钛包覆的 MIL-101(Cr) 样品。

[0019] 3) 将该样品在管式炉中氩气气氛下加热到 350℃ 保温 5 小时，冷却后得到碳化的材料；继续在空气中加热到 350℃ 保温 5 小时，得到二氧化钛包覆多孔三氧化二铬核壳结构样品。

[0020] 4) 将得到的核壳结构样品 0.24 克与 0.1 克科琴黑和 0.06 克聚偏氟乙烯混合制成粉料，然后将粉料在 2 毫升 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀制成浆料。将浆料均匀的涂布于铜箔表面并在 60℃ 下真空干燥 24 小时，得到核壳结构锂离子电池电极材料。实验结果表明，500 个循环之后该电极材料的容量还可以维持在 500 mA/h 以上，说明本发明的锂离子电池电极材料可显著提高电池的循环性能和稳定性。

[0021] 图 1 是本例制得的二氧化钛包覆多孔三氧化二铬透射电镜图像。由图可见，多孔的三氧化二铬与二氧化钛包覆层形成了核壳结构。

#### [0022] 对比例

将实例 1 中得到的 MIL-101(Cr) 不经二氧化钛包覆，直接在管式炉中氩气气氛下加热到 350℃ 保温 5 小时冷却后，继续在空气中加热到 350℃ 保温 5 小时，得到三氧化二铬。将得到的三氧化二铬样品与科琴黑和聚偏氟乙烯混合，科琴黑的重量占总重量的 60%，聚偏氟乙烯的重量占总重量的 10%，将混合物在 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀，60℃ 真空干燥 24 小时，得到以金属-有机框架材料为模板制备的多孔金属氧化物核壳结构锂离子电池电极材料。

[0023] 图 2 是实施例 1 与对比例的循环稳定性对比图。可见，经二氧化钛包覆的多孔三氧化二铬要比未包覆的三氧化二铬显示出更高的容量以及循环稳定性。这说明本发明方法制备的核壳结构锂离子电池电极材料对于提高锂离子电池循环性能起到促进作用。

#### [0024] 实施例 2

1) 在 250 ml 烧杯中加入二点五水合硝酸铜 0.276 克、均苯三甲酸 0.165 克、N,N-二甲基甲酰胺 70 毫升、乙醇 70 毫升和去离子水 70 毫升；室温下搅拌 10 分钟后加入质量浓度为 28% 的氨水 0.3 毫升，继续搅拌 5 小时，离心，得到金属-有机框架材料 HKUST-1。

[0025] 2) 在 20 毫升烧杯中加入 10 毫升乙醇、50 毫克金属-有机框架材料 HKUST-1 和 200 微升钛酸四异丙酯，边搅拌边向烧杯中滴加 1 毫升去离子水，使钛酸四异丙酯水解生成

二氧化钛均匀包覆在 HKUST-1 表面,形成核壳结构材料。

[0026] 3) 将得到的核壳结构材料在氩气气氛下 350℃煅烧 5 小时后,继续在空气中 350℃保温 5 小时,得到二氧化钛包覆氧化铜的核壳结构样品。

[0027] 4) 将得到的核壳结构样品与乙炔黑和聚偏二氟乙烯混合制成粉料,乙炔黑的重量占粉料总重量的 60%,聚偏二氟乙烯的重量占粉料总重量的 10%,然后取 0.5 克粉料在 2 毫升 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀制成浆料,浆料均匀的涂布于铜箔表面。60℃真空干燥 24 小时,得到核壳结构锂离子电池电极材料。该电极材料显示出良好的电化学稳定性。

[0028] 实施例 3

1) 在 25 ml 烧杯中加入六水合硝酸钴 0.45 克,二甲基咪唑 5.5 克和去离子水 23 毫升,在室温下搅拌 6 小时,清洗离心,得到金属-有机框架材料 ZIF-67。

[0029] 2) 将 50 毫克金属-有机框架材料 ZIF-67 加入到 5 毫升乙醇中并加入 500 微升钛酸丁酯,得到溶液 1;另将 100 微升水分散到 5 毫升乙醇中得到溶液 2。将溶液 2 滴加到溶液 1 中,并在室温条件下搅拌 5 小时,得到二氧化钛包覆的金属-有机框架材料。

[0030] 3) 将二氧化钛包覆的金属-有机框架材料在氩气气氛下 250℃煅烧 4 小时,后续继续在空气中加热到 400℃保温 4 小时,得到二氧化钛包覆氧化锌的核壳结构材料。

[0031] 4) 将得到的核壳结构样品与多孔碳和聚偏氟乙烯混合制成粉料,其中多孔碳的重量占总重量的 40%,聚偏氟乙烯的重量占总重量的 10%。取 1 克粉料在 5 毫升 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀制成浆料,将浆料均匀的涂布于铜箔表面并在 60℃下真空干燥 20 小时,得到核壳结构锂离子电池电极材料。该电极材料显示出良好的电化学稳定性。

[0032] 实施例 4

1) 在 20 ml 水热釜中加入六水合三氯化铁 0.675 克、对苯二甲酸 0.206 克、N,N-二甲基甲酰胺 15 毫升;搅拌 30 分钟后在 110℃反应 24 小时,得到金属-有机框架材料 MIL-101 (Fe) 和配体的混合物。将混合物浸泡在乙醇中清洗后离心,得到金属-有机框架材料 MIL-101 (Fe)。

[0033] 2) 在 150 毫升烧杯中加入去离子水 100 毫升、金属-有机框架材料 MIL-101 (Fe) 240 毫克和盐酸 1 毫升,搅拌 10 分钟后滴加 12 毫升 TALH 并继续搅拌 3 小时,得到二氧化钛包覆的 MIL-101 (Fe) 样品。

[0034] 3) 将该样品在管式炉中氩气气氛下加热到 400℃保温 5 小时冷却后,得到碳化的材料;继续在空气中加热到 450℃保温 5 小时,得到二氧化钛包覆多孔三氧化二铁核壳结构样品。

[0035] 4) 将得到的核壳结构样品与科琴黑和聚氧乙烯混合制成粉料,科琴黑的重量占粉料总重量的 50%,聚氧乙烯的重量占粉料总重量的 15%,然后取 1 克粉料在 5 毫升 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀,60℃真空干燥 24 小时,得到核壳结构锂离子电池电极材料。该电极材料可显著提高电池的循环性能和稳定性。

[0036] 实施例 5

1) 在 70 ml 水热釜中加入六水合硝酸锌 0.717 克、甲基吡啶 0.180 克、N,N-二甲基甲酰胺 50 毫升;搅拌 40 分钟后在 140℃反应 20 小时,得到金属-有机框架材料 ZIF-8 和配体的混合物。将混合物浸泡在乙醇中清洗后离心,得到金属-有机框架材料 ZIF-8。

[0037] 2) 在 20 毫升烧杯中加入 10 毫升乙醇、0.1 克金属-有机框架材料 ZIF-8 和 400

微升钛酸四异丙酯,边搅拌边向烧杯中滴加 1.5 毫升去离子水,使钛酸四异丙酯水解生成二氧化钛均匀包覆在 ZIF-8 表面,形成核壳结构材料。

[0038] 3) 将该样品在管式炉中氩气气氛下加热到 250℃保温 4 小时冷却后,得到碳化的材料;继续在空气中加热到 350℃保温 4 小时,得到二氧化钛包覆多孔三氧化二铁核壳结构样品。

[0039] 4) 将得到的核壳结构样品与科琴黑和聚氧乙烯混合制成粉料,科琴黑的重量占粉料总重量的 60%,聚氧乙烯的重量占粉料总重量的 15%,然后取 1 克粉料在 5 毫升 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀,80℃真空干燥 10 小时,得到核壳结构锂离子电池电极材料。该电极材料可显著提高电池的循环性能和稳定性。

#### [0040] 实施例 6

1) 在 500ml 试剂瓶中加入对苯二甲酸 7.5 克、N-氧化吡啶 4.22 克、硝酸锰 8.6 克、去离子水 10 毫升和 N,N-二甲基甲酰胺 400 毫升,室温下搅拌 20 分钟后在 120℃反应 12 小时,离心后得到金属-有机框架材料 MIL-53(Mn)。

[0041] 2) 在 20 毫升烧杯中加入 10 毫升乙醇、1 克金属-有机框架材料 MIL-53(Mn) 和 1 毫升氯化钛,边搅拌边向烧杯中滴加 1 毫升去离子水,使氯化钛水解生成二氧化钛均匀包覆在 MIL-53(Mn) 表面,形成核壳结构材料。

[0042] 3) 将得到的核壳结构材料在氩气气氛下 350℃煅烧 4 小时后,继续在空气中加热到 400℃保温 3 小时,得到二氧化钛包覆氧化铜的核壳结构材料。

[0043] 4) 将得到的核壳结构样品与乙炔黑和聚偏氟乙烯混合制成粉料,乙炔黑的重量占粉料总重量的 50%,聚偏氟乙烯的重量占粉料总重量的 20%,然后取 0.5 克粉料在 2 毫升 N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀制成浆料,浆料均匀的涂布于铜箔表面。70℃真空干燥 15 小时,得到核壳结构锂离子电池电极材料。该电极材料显示出良好的电化学稳定性。

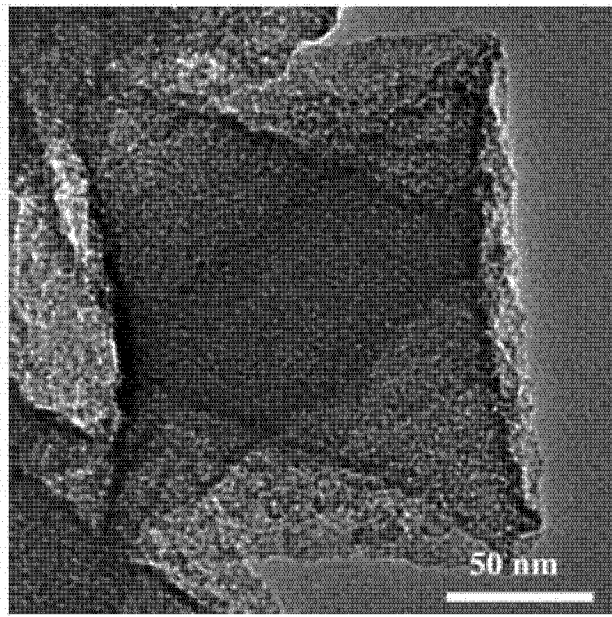


图 1

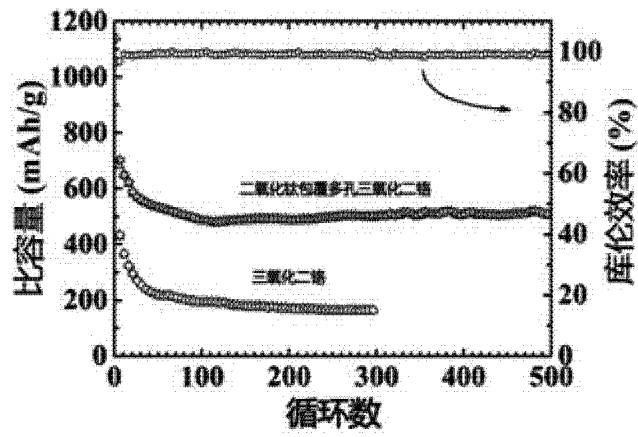


图 2