



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102723478 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201210227164. 9

(22) 申请日 2012. 06. 30

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

(72) 发明人 杨文胜 王胜彬 刘海梅

(74) 专利代理机构 北京华谊知识产权代理有限公司 11207

代理人 刘月娥

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010. 01)

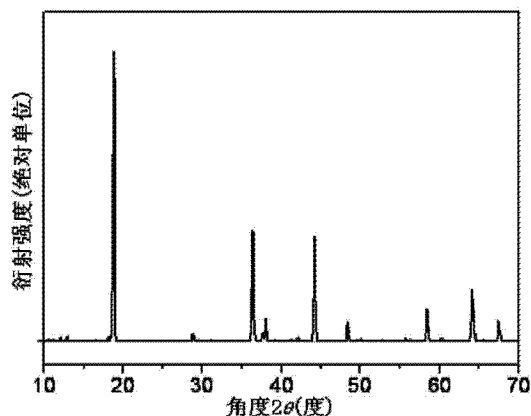
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 7 页

(54) 发明名称

一种八面体形锰酸锂微米单晶电极材料及其制备方法

(57) 摘要

一种八面体形锰酸锂微米单晶电极材料及其制备方法,属于锂离子电池电极材料技术领域。该锰酸锂单晶电极材料呈正八面体形状,粒径 $2\sim 3\ \mu\text{m}$;具有立方相尖晶石结构。将 KMnO_4 溶于 HCl 溶液中,经水热反应得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管,将 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和还原剂柠檬酸配制成混合悬浊液,经水热反应及高温热处理后得到八面体形锰酸锂微米单晶电极材料。优点在于,锰酸锂微米单晶电极材料晶型完美、粒径均一,具有良好的倍率性能及高温循环稳定性能。并且,制备工艺简单,操作方便,易于实现规模化生产。



1. 一种八面体形锰酸锂微米单晶电极材料,其特征在于:该锰酸锂单晶电极材料呈正八面体形状,粒径 $2\sim 3\ \mu\text{m}$;具有立方相尖晶石结构,属于Fd3m空间群;其化学组成为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,其中x的取值范围为 $-0.01\leq x\leq 0.09$ 。

2. 一种制备如权利要求1所述的八面体形锰酸锂微米单晶电极材料的方法,其特征在于,包括如下步骤:

A、将 KMnO_4 和质量分数为36-37%的浓盐酸溶液溶于水中配制混合溶液,其中 KMnO_4 的浓度为 $0.10\sim 0.15\ \text{mol/L}$,盐酸溶液与 KMnO_4 的质量比为 $2:1\sim 3:1$;将混合溶液转移至有聚四氟内衬的水热反应釜中,其中混合溶液体积为反应釜容积的60%~80%,在 $130\sim 140\ ^\circ\text{C}$ 反应 $8\sim 14$ 小时,冷却至室温后在3000转数/分钟下用去离子水离心洗涤至pH为6.5-7.0,置于 $50\sim 80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥12-24小时,得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管;

B、将 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与还原剂柠檬酸配制成混合悬浊液,其中 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $0.06\sim 0.09\ \text{mol/L}$, $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $1:1\sim 2:1$,柠檬酸与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $1:3\sim 1:4.5$;将混合悬浊液转移至有聚四氟内衬的水热反应釜中,其中混合悬浊液体积为反应釜容积的60%~80%,在 $180\sim 220\ ^\circ\text{C}$ 反应 $36\sim 60$ 小时,冷却至室温后在3000转数/分钟下用去离子水离心洗涤至pH为7.0-7.5,置于 $50\sim 80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥12-24小时;

C、将步骤B所得干燥产物以 $1\sim 5\ ^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 $500\sim 700\ ^\circ\text{C}$ 并恒温 $1\sim 3$ 小时,然后以 $1\sim 5\ ^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率降至 $400\ ^\circ\text{C}$,再自然冷却至室温,得到八面体形锰酸锂微米单晶电极材料。

一种八面体形锰酸锂微米单晶电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电极材料制备技术领域,特别是提供了一种八面体形锰酸锂微米单晶电极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 尖晶石锰酸锂 LiMn_2O_4 具有原料来源丰富、成本低、环境友好及容易制备等优点而被视为最有发展前途的锂离子电池正极材料之一,特别是在动力电池及储能电池领域具有广阔发展前景。

[0003] 但 LiMn_2O_4 在较高充放电倍率及较高使用温度下的循环稳定性差,制约了该材料的发展。 LiMn_2O_4 循环稳定性差的主要原因是 Mn 的溶解、Jahn-Teller 效应以及 HF 对 LiMn_2O_4 正极材料的腐蚀等。针对 LiMn_2O_4 存在的循环稳定性问题,人们对其进行了大量的改性研究,改性手段主要包括体相掺杂和表面包覆。体相掺杂是在 LiMn_2O_4 结构中掺杂其它离子,抑制材料在电化学循环过程的结构相变,从而提高材料电化学循环性能,常见的掺杂元素有锂、镁、铝、钛、铬、铁、钴、镍、氟、氧等;表面包覆是在 LiMn_2O_4 表面包覆一层 Al_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO 等金属氧化物或 LiCoO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等电极材料,可以抑制 HF 对 LiMn_2O_4 的腐蚀,减少 Mn 的溶解,提高材料的电化学循环性能。

[0004] 为了解决 LiMn_2O_4 在较高充放电倍率及较高使用温度下的循环稳定性问题,近年来人们围绕 LiMn_2O_4 单晶电极材料开展了较多的研究工作。如在文献(1) Nano Letters, 2009, 9(3): 1045-1041 中, Eiji Hosono 等人通过水热反应先制备出 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 纳米线,然后通过熔盐离子交换和高温焙烧反应制备立方相尖晶石 LiMn_2O_4 纳米线单晶,将其用作锂离子电池电极材料具有高倍率性能及良好的循环稳定性。在文献(2) Nano Letters, 2008, 8(11): 3948-3952 中, Do Kyung Kim 等人通过水热反应先制备出 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒,然后通过简单的固相反应制备出 LiMn_2O_4 纳米棒单晶,该材料在高充放电倍率下具有高比容量,循环 100 周后容量保持率为 85%。 LiMn_2O_4 纳米单晶减小了电极材料尺寸,缩短了锂离子迁移距离,有利于提高电极材料的倍率性能;另外,纳米尺寸也减小了充放电过程中电极材料体积变化产生的应力,提高了材料整体结构的稳定性,有利于提高电极材料的循环稳定性。但需要指出的是,由于纳米材料比表面积较高,在上述纳米单晶中, Mn 的溶解并未得到有效抑制。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种八面体形锰酸锂微米单晶电极材料及其制备方法。该电极材料相对于纳米单晶,微米单晶表面积减小,因此可减小锰酸锂电极材料与电解液的接触面积,减小电极材料在电解液中的溶解,从而提高锰酸锂电极材料的电化学循环稳定性;另外,八面体形锰酸锂单晶暴露的八个晶面均为 {111} 晶面,有利于锂离子的快速迁移扩散,因此可提高锰酸锂电极材料的倍率性能。

[0006] 本发明的锰酸锂单晶电极材料呈正八面体形状,粒径 $2\sim 3\ \mu\text{m}$;具有立方相尖晶石

结构,属于Fd3m空间群;其化学组成为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,其中x的取值范围为 $-0.01 \leq x \leq 0.09$ 。

[0007] 本发明的制备方法是先经水热反应得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管,然后再经水热反应及高温热处理得到八面体形锰酸锂微米单晶电极材料。具体工艺步骤如下:

[0008] A、将 KMnO_4 和质量分数为36-37%的浓盐酸溶液溶于水中配制混合溶液,其中 KMnO_4 的浓度为 $0.10 \sim 0.15 \text{ mol/L}$,盐酸溶液与 KMnO_4 的质量比为 $2:1 \sim 3:1$;将混合溶液转移至有聚四氟内衬的水热反应釜中,其中混合溶液体积为反应釜容积的60%~80%,在 $130 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 $8 \sim 14$ 小时,冷却至室温后在3000 转数/分钟下用去离子水离心洗涤至pH为6.5-7.0,置于 $50 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥12-24小时,得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管。

[0009] B、将 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与还原剂柠檬酸配制成混合悬浊液,其中 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $0.06 \sim 0.09 \text{ mol/L}$, $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $1:1 \sim 2:1$,柠檬酸与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $1:3 \sim 1:4.5$;将混合悬浊液转移至有聚四氟内衬的水热反应釜中,其中混合悬浊液体积为反应釜容积的60%~80%,在 $180 \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 $36 \sim 60$ 小时,冷却至室温后在3000 转数/分钟下用去离子水离心洗涤至pH为7.0-7.5,置于 $50 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥12-24小时。

[0010] C、将步骤B所得干燥产物以 $1 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 $500 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 $1 \sim 3$ 小时,然后以 $1 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率降至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,再自然冷却至室温,得到八面体形锰酸锂微米单晶电极材料。

[0011] 采用日本岛津ICPS-7500型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测试产物中金属Li, Mn元素含量,计算产物组成为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,其中x的取值范围为 $-0.01 \leq x \leq 0.09$ 。采用日本岛津XRD-6000型X射线粉末衍射仪(XRD)(Cu K_α 辐射, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)表征产物结构,典型XRD谱图如图1所示,产物为立方相尖晶石结构,属于Fd3m空间群,没有其他杂质相。采用德国蔡司Supra55型场发射扫描电镜(FESEM)表征产物的形貌,如图2和图3所示,产物具有规则的八面体形貌,粒径均一,尺寸为 $2 \sim 3 \text{ } \mu\text{m}$ 。

[0012] 将本发明八面体形锰酸锂微米单晶作为正极材料与市售乙炔黑导电剂和聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂按80:10:10的质量比例混合,涂在集流体铝箔上, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,并压片至 $30 \sim 70 \text{ } \mu\text{m}$ 的厚度,用冲片机制得直径为1 cm的电极片,于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空($<10 \text{ Pa}$)干燥24小时。以金属锂片作为负极,采用Celgard 2400隔膜,1 mol/L的 $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{DMC} + \text{DEC}$ (EC/DMC/DEC体积比1:1:1)为电解液,在德国M. Braun公司Unlab型干燥氩气手套箱($\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$)中组装成实验电池,采用武汉蓝电CT2001A型电池测试仪进行电化学性能测试,充放电截止电压范围为 $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li),测试温度分别为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 。测试结果如图4、图5、图6、图7、图8和表1所示。

[0013] 本发明的特点和优势在于:本发明八面体形锰酸锂微米单晶电极材料晶型完美、粒径均一,具有良好的倍率性能及高温循环稳定性能。此外本发明方法工艺简单,操作方便,易于实现规模化生产。

附图说明

[0014] 图1. 由实施例1制备得到的八面体形 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 单晶的XRD谱图。横坐标为角度 2θ ,单位为:度($^\circ$);纵坐标为衍射强度,单位为:绝对单位(a. u.)。

[0015] 图2. 由实施例1制备得到的八面体形 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 单晶放大1000倍的场发射扫

描电镜的照片。

[0016] 图 3. 由实施例 1 制备得到的八面体形 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 单晶放大 20000 倍的场发射扫描电镜照片。

[0017] 图 4. 以实施例 1 制备得到的八面体形 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 单晶为正极材料组装的实验电池的首次充放电曲线。充放电电压范围为 3~4.3 V, 测试温度为 25 °C。横坐标为比容量, 单位为 :毫安时 / 克 (mAh/g); 纵坐标为电压, 单位为 :伏特, 相对于 Li^+/Li 电极 (V vs. Li^+/Li)。

[0018] 曲线 (a) — 充电曲线 ; 曲线 (b) — 放电曲线。

[0019] 图 5. 以实施例 1 制备得到的八面体形 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 单晶为正极材料组装的实验电池的循环性能曲线。充放电电压范围为 3~4.3 V, 测试温度为 25 °C。横坐标为循环次数, 单位为 :次 ; 纵坐标为放电比容量, 单位为 :毫安时 / 克 (mAh/g)。

[0020] 图 6. 以实施例 1 制备得到的八面体形 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 单晶为正极材料组装的实验电池的首次充放电曲线。充放电电压范围为 3~4.3 V, 测试温度为 55 °C。横坐标为比容量, 单位为 :毫安时 / 克 (mAh/g); 纵坐标为电压, 单位为 :伏特, 相对于 Li^+/Li 电极 (V vs. Li^+/Li)。

[0021] 曲线 (a) — 充电曲线 ; 曲线 (b) — 放电曲线。

[0022] 图 7. 以实施例 1 制备得到的八面体形 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 单晶为正极材料组装的实验电池的循环性能曲线。充放电电压范围为 3~4.3 V, 测试温度为 55 °C。横坐标为循环次数, 单位为 :次 ; 纵坐标为放电比容量, 单位为 :毫安时 / 克 (mAh/g)。

[0023] 图 8. 以实施例 1 制备得到的八面体形 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 单晶为正极材料组装的实验电池的倍率性能曲线。充放电电压范围为 3~4.3 V, 测试温度为 25 °C。横坐标为循环次数, 单位为 :次 ; 左侧纵坐标为放电比容量, 单位为 :毫安时 / 克 (mAh/g); 右侧纵坐标为库伦效率, 单位为 :百分比 (%)。

具体实施方式

[0024] 实施例 1 :

[0025] A、将 1.33 g 的 KMnO_4 与 3 mL 质量分数为 37% 的浓盐酸溶液溶于水配制 70 mL 混合溶液, 将混合溶液转移至 100 mL 的聚四氟内衬水热反应釜中, 140 °C 反应 8 小时, 冷却至室温后在 3000 转数 / 分钟下用去离子水离心洗涤至 pH 为 7.0, 置于 50 °C 烘箱内干燥 12 小时, 得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管。

[0026] B、取 0.37 g $\alpha\text{-MnO}_2$, 0.25 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0667 g 柠檬酸配制成 70 mL 混合悬溶液, 将其转移至 100 mL 水热反应釜中, 200 °C 反应 48 小时 ; 将制得的产物在 3000 转数 / 分钟下离心洗涤至 pH 为 7.0, 取产物置于 50 °C 烘箱内干燥 24 小时。

[0027] C、将步骤 B 所得干燥样品置于马弗炉中, 以 3 °C / 分钟的速率升温至 600 °C 并保温 2 小时, 然后以 1 °C / 分钟的速率降至 400 °C, 再自然冷却至室温得到本发明产品。

[0028] 采用日本岛津 ICPS-7500 型 ICP-AES 测试产物中金属 Li, Mn 元素含量, 计算产物组成为 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 。采用日本岛津 XRD-6000 型 XRD ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 表征产物结构, XRD 谱图如图 1 所示, 产物为立方相尖晶石结构, 属于 Fd3m 空间群, 没有其他杂质相。采用德国蔡司 Supra55 型 FESEM 表征产物的形貌, 如图 2 和图 3 所示, 产物具有规则的八面

体形貌, 粒径均一, 尺寸为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 。

[0029] 将本实施例八面体形锰酸锂微米单晶作为正极材料与市售乙炔黑导电剂和聚偏氟乙烯 (PVDF) 粘结剂按 80:10:10 的质量比例混合, 涂在集流体铝箔上, $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干, 并压片至 $30\sim 70\ \mu\text{m}$ 的厚度, 用冲片机制得直径为 1 cm 的电极片, 于 $120\ ^\circ\text{C}$ 真空 ($<10\ \text{Pa}$) 干燥 24 小时。以金属锂片作为负极, 采用 Celgard 2400 隔膜, 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{DMC} + \text{DEC}$ (EC/DMC/DEC 体积比 1:1:1) 为电解液, 在德国 M. Braun 公司 Unlab 型干燥氩气手套箱 ($\text{H}_2\text{O} < 1\ \text{ppm}$, $\text{O}_2 < 1\ \text{ppm}$) 中组装成实验电池, 采用武汉蓝电 CT2001A 型电池测试仪进行电化学性能测试, 充放电截止电压范围为 $3.0\sim 4.3\ \text{V}$ (vs. Li^+/Li)。常温 $25\ ^\circ\text{C}$ 首次充放电曲线见图 4, 循环性能曲线见图 5; 高温 $55\ ^\circ\text{C}$ 首次充放电曲线见图 6, 循环性能曲线见图 7。不同充放电倍率下的测试结果见图 8 和表 1。

[0030] 实施例 2:

[0031] A、将 1.60 g 的 KMnO_4 与 3 mL 质量分数为 37% 的浓盐酸溶液溶于水中配制 70 mL 混合溶液, 将混合溶液转移至 100 mL 的聚四氟内衬水热反应釜中, $130\ ^\circ\text{C}$ 反应 14 小时, 冷却至室温后在 3000 转数 / 分钟下用去离子水离心洗涤至 pH 为 6.5, 置于 $60\ ^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 18 小时, 得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管。

[0032] B、取 0.37 g $\alpha\text{-MnO}_2$, 0.1965 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0444 g 柠檬酸配制成 75 mL 混合溶液, 将其转移至 100 mL 水热反应釜中, $210\ ^\circ\text{C}$ 反应 54 小时; 将制得的产物在 3000 转数 / 分钟下离心洗涤至 pH 为 7.5, 取产物置于 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 18 小时。

[0033] C、将上述样品置于马弗炉中, 以 $5\ ^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 升温到 $500\ ^\circ\text{C}$, 保温 3 小时, 然后以 $2\ ^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率降至 $400\ ^\circ\text{C}$, 再自然降温到室温得到本发明的产品。

[0034] ICP-AES 测试表明产物组成为 $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 电化学性能测试结果见表 1。

[0035] 实施例 3:

[0036] A、将 1.23 g 的 KMnO_4 与 3 mL 质量分数为 37% 的浓盐酸溶液溶于水中配制 70 mL 混合溶液, 将混合溶液转移至 100 mL 的聚四氟内衬水热反应釜中, $140\ ^\circ\text{C}$ 反应 12 小时, 冷却至室温后在 3000 转数 / 分钟下用去离子水离心洗涤至 pH 为 7.0, 置于 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 24 小时, 得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米管。

[0037] B、将 0.37 g $\alpha\text{-MnO}_2$, 0.2858 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0821 g 柠檬酸配制成 80 mL 混合溶液, 将其转移至 100 mL 水热反应釜中, $190\ ^\circ\text{C}$ 反应 76 小时; 将制得的产物在 3000 转数 / 分钟下离心洗涤至 pH 为 7.0, 取产物置于 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 12 小时。

[0038] C、将上述样品置于马弗炉中, 以 $2\ ^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 升温到 $700\ ^\circ\text{C}$, 保温 1 小时, 然后以 $1\ ^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率降至 $400\ ^\circ\text{C}$, 再自然降温到室温得到本发明的产品。

[0039] ICP-AES 测试表明产物组成为 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$, 电化学性能测试结果见表 1。

[0040] 表 1. 各实施例制备电极材料的电化学性能测试结果

[0041]

样品名称	化学组成	电化学测试条件	可逆质量比容量 mAh/g			
			首次	50 次	100 次	300 次
实施例 1	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$	25°C, 1C	108.6	105	103.9	102.1
		25°C, 5C	105.9	101.9	100.9	99.3
		25°C, 10C	100.8	93.2	92.1	87.8
		55°C, 1C	110.2	105.5	103.8	98.5
实施例 2	$\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_2\text{O}_4$	25°C, 1C	95.7	77.8	71.3	67
		55°C, 1C	96.1	77.8	71.1	65.4
实施例 3	$\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$	25°C, 1C	89.8	90.1	89.9	90.1
		55°C, 1C	99.5	95.5	91.4	85.5

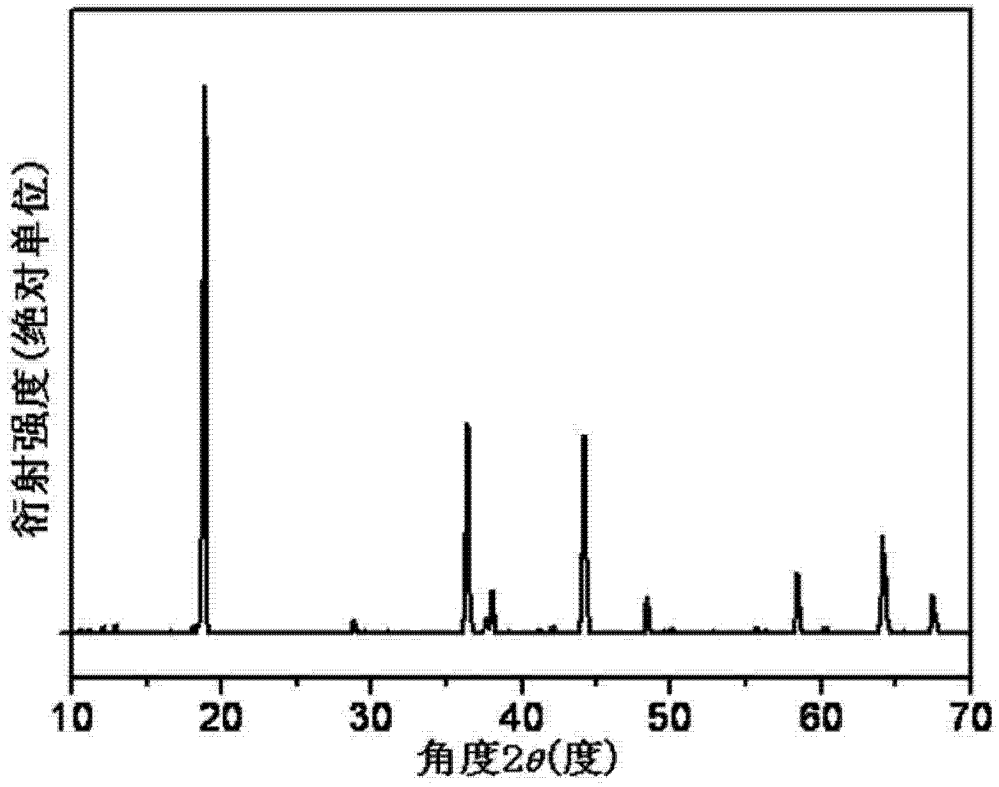


图 1

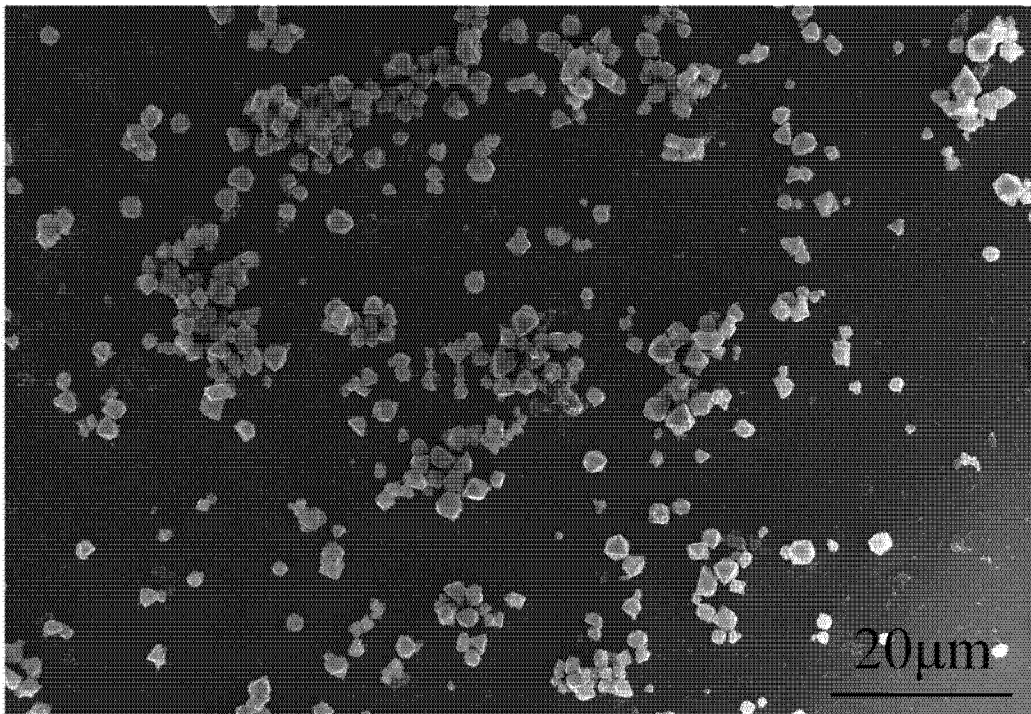


图 2

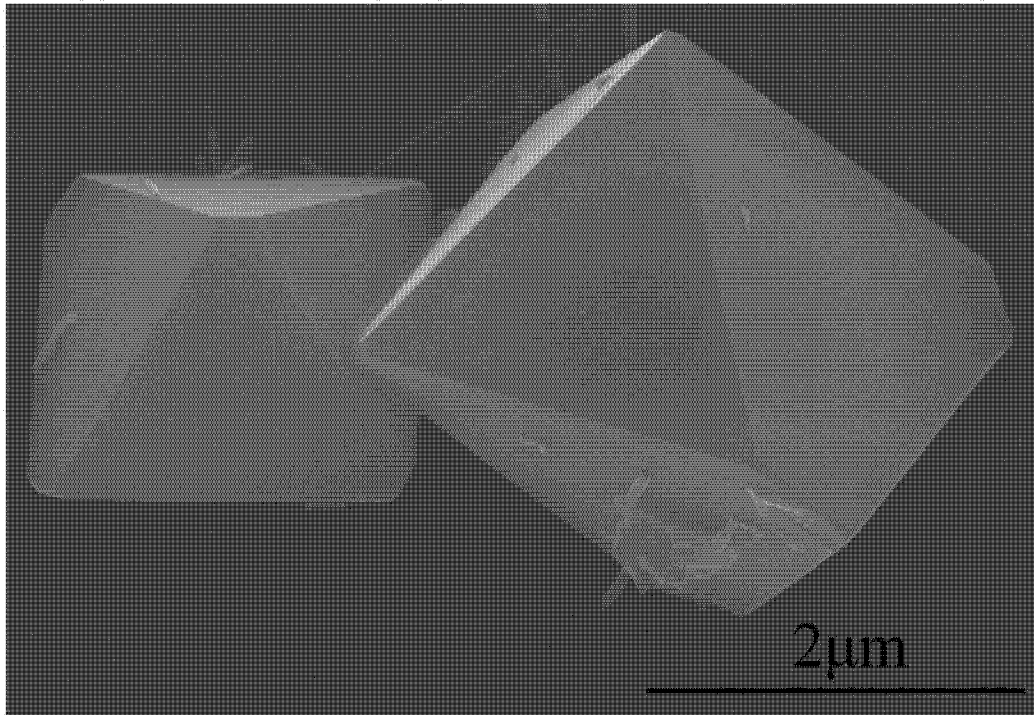


图 3

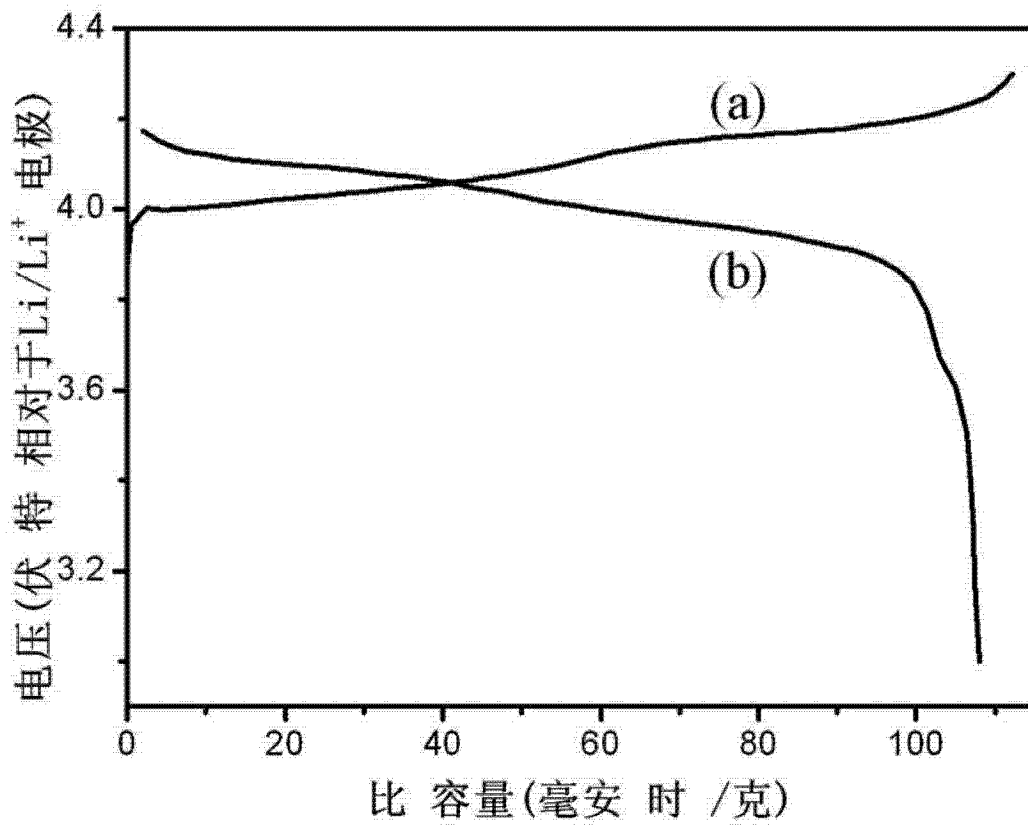


图 4

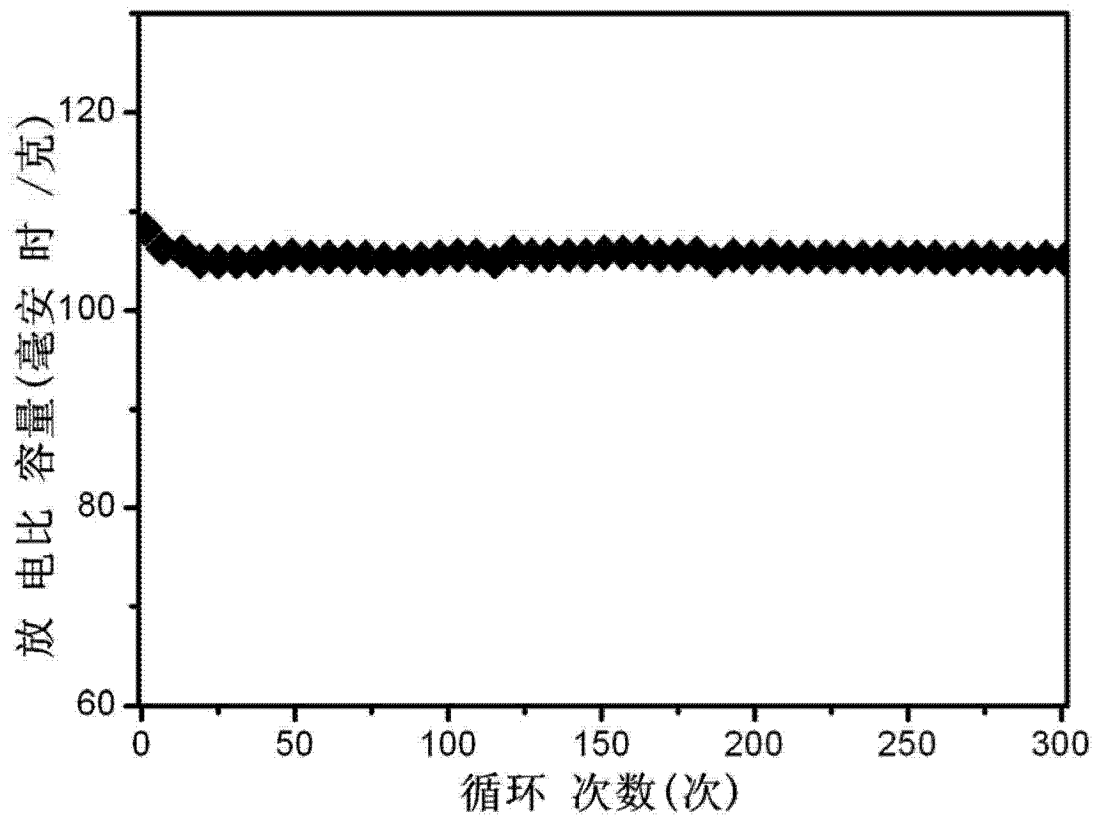


图 5

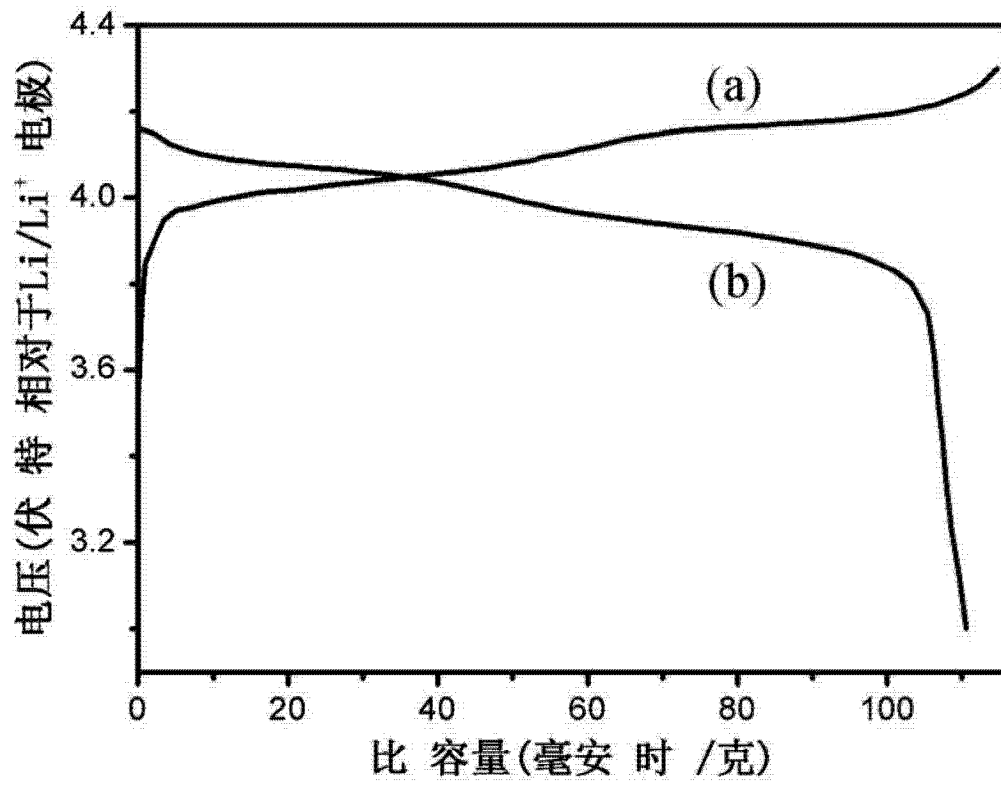


图 6

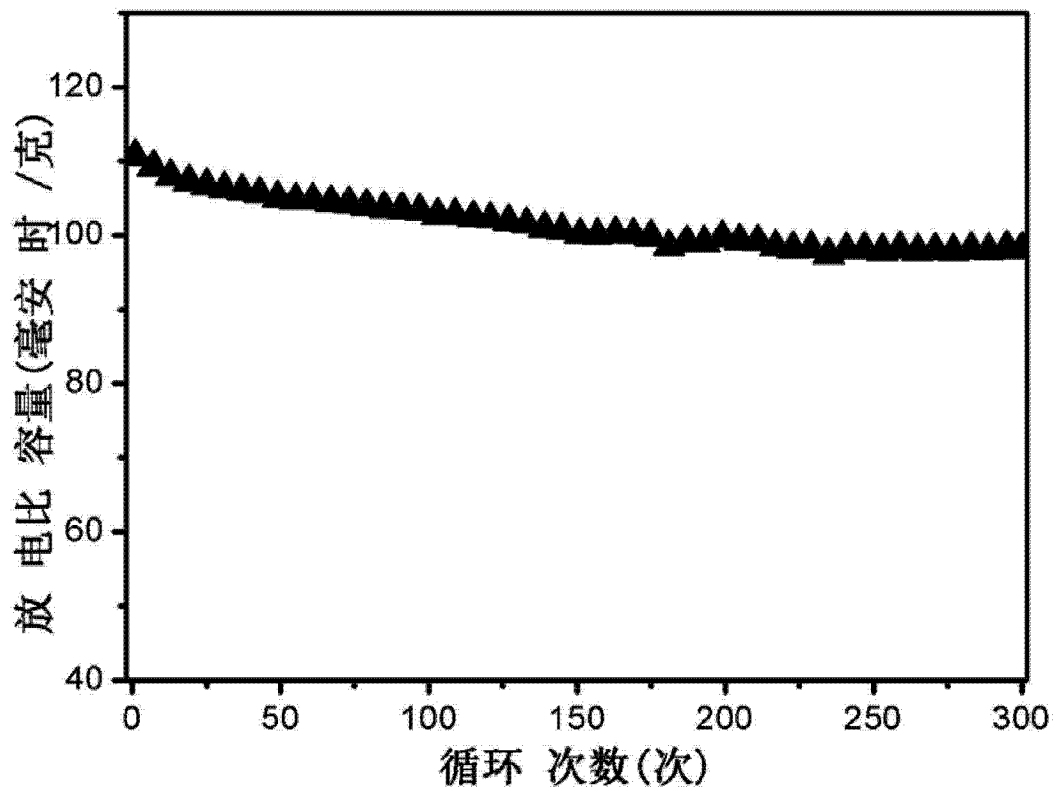


图 7

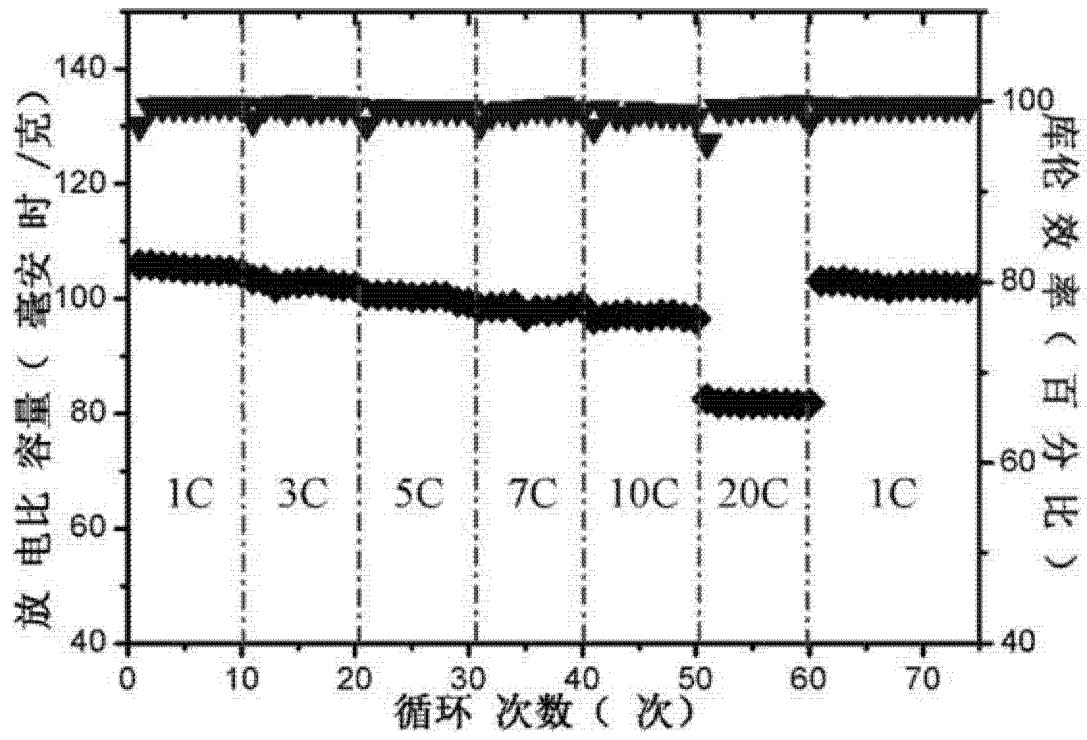


图 8