



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103000879 B

(45) 授权公告日 2015.03.11

(21) 申请号 201210555361.3

(22) 申请日 2012.12.19

(73) 专利权人 南开大学

地址 300071 天津市南开区卫津路 94 号

(72) 发明人 陈军 张小龙 程方益 陶占良
梁静 李海霞

(74) 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司 12002

代理人 侯力

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/131(2010.01)

(56) 对比文件

CN 102097613 A, 2011.06.15, 说明书第
28-31, 55 段.

CN 101752553 A, 2010.06.23, 全文.

CN 102280634 A, 2011.12.14, 全文.

Tokeer Ahmad et al.. Nanorods of
manganese oxalate: a single source
precursor to different manganese oxide
nanoparticles (MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄). 《J. Ma
t e r . C h e m . 》. 2004, 第 14 卷第 3406-3410
页.

Viacheslav Iablokov, et al.. High
Catalytic Activity in CO Oxidation over
MnO_x Nanocrystals. 《Catal Lett》. 2009, 第 134
卷第 210-216 页.

审查员 王韶华

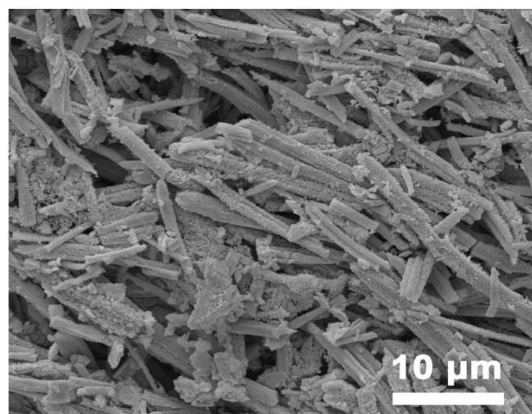
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧
的制备方法

(57) 摘要

一种具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧
的制备方法, 将锰盐溶液与草酸或草酸铵溶液混
合并搅拌反应, 分离沉淀并干燥, 即得到一维结构
的草酸锰微米棒; 将上述草酸锰微米棒在空气或
氧气存在下高温焙烧, 然后与锂源和镍源混合均
匀, 最后将所得混合物高温焙烧, 制备具有一维多
孔结构的尖晶石型锂镍锰氧。本发明的优点是:
具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧由于具有
较小的内部颗粒组成和较大的比表面积, 使其表
现出优异的大电流放电性能, 并且其内部独特的
微观结构提高了材料对脱嵌锂过程中的体积变化
忍耐程度, 有效提高了材料的循环稳定性, 是一种
理想的电极材料; 该制备方法工艺简单、易于实
施, 有利于推广应用。



1. 一种具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧的制备方法,其特征在于步骤如下:

1) 一维结构的草酸锰微米棒的制备

将锰盐溶液与草酸或草酸铵溶液混合并搅拌反应 20 分钟,分离沉淀并干燥,即得到一维结构的草酸锰微米棒,其直径为 $0.2-3\mu\text{m}$ 、径长比为 1:2-100;

2) 尖晶石型锂镍锰氧的制备

将上述具有一维结构的草酸锰微米棒在空气或氧气存在下在 $300-600^\circ\text{C}$ 焙烧 2-15 小时,然后与锂源和镍源混合均匀,最后将所得混合物在空气或氧气氛围下 $300-900^\circ\text{C}$ 焙烧 6-34 小时,制备尖晶石型锂镍锰氧,其具有一维多孔结构,直径为 $0.2-3\mu\text{m}$ 、径长比为 1:2-20、平均孔径为 10-20 nm,比表面积为 $4-7\text{m}^2/\text{g}$;

所述锰盐为氯化锰、硫酸锰、硝酸锰或醋酸锰,锰盐溶液的浓度为 0.05-1.5 摩尔/升;草酸或草酸铵溶液的浓度为 0.05-1.5 摩尔/升;锰盐溶液与草酸或草酸铵溶液体积比为 1:1-8;

所述锂源为氢氧化锂、硝酸锂或醋酸锂,镍源为醋酸镍、硝酸镍、氯化镍或硫酸镍,草酸锰微米棒中的锰、锂源中的锂和镍源中的镍的摩尔比为 1.5:1-1.05:0.5。

一种具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极活性材料的制备,特别是一种具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、工作温度范围广和安全无记忆效应等优点,是绝大多数消费电子产品所采用的电源,同时也是一种非常有前景的电动汽车用动力电源。锂离子电池主要由正极、负极、隔膜和电解液四部分组成,通常正极是决定锂离子电池性能的关键因素之一。当前商业化的锂离子电池所采用的正极材料为钴酸锂,但是其价格、环境和安全问题限制了其在动力电池中的应用。因此开发成本低廉、环境友好且安全可靠的替代材料成为锂离子电池正极材料发展的主要目标。锰酸锂具有尖晶石型结构,其稳定性好、价格低、环保无毒且大电流放电性能好,是一种非常有应用前景的正极材料,参见 O. K. Park, Y. Cho, S. Lee, et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? Energy Environ. Sci., 2011, 4:1621。尖晶石型锂镍锰氧是将锰酸锂中的部分锰用镍取代而来,其结构与锰酸锂类似,具有很好的稳定性和良好的大电流放电性能,同时其电压平台比锰酸锂高出约 0.7V,因此其功率密度和能量密度高于锰酸锂,也是一种有应用价值的正极材料,参见 J. B. Goodenough and Y. Kim. Challenges for Rechargeable Li Batteries. Chem. Mater., 2009, 22:587。

[0003] 目前,锰酸锂在商业化应用中所面临的主要问题是其在充放电过程中的容量的衰退。锰酸锂中的锰以 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 形式存在,其中 Mn^{3+} 的歧化分解、Jahn-Teller 效应引起的体积变化及脱嵌锂过程中的相变是导致其容量衰退的主要原因,参见 L. Xiong, Y. Xu, and T. Tao. Excellent stability of spinel $LiMn_2O_4$ -based composites for lithium ion batteries. J. Mater. Chem., 2012, DOI:10.1039/c2jm34717b。在锂镍锰氧中,几乎所有的锰均以 Mn^{4+} 形式存在,最大程度降低了 Mn^{3+} 的歧化分解及 Jahn-Teller 效应,但是其容量在充放电过程中仍然有较明显的衰退,这可能是由电解液的副反应和脱嵌锂过程中的相变引起的。此外,为了满足动力电池对正极材料大电流放电性能的苛刻要求,这两种材料的倍率放电性能还有待进一步加强。因此,通过设计材料的结构和形貌以提高其循环稳定性并增强其倍率放电性能是非常必要的。

[0004] 具有一维微纳结构的电极材料由于包含有效的一维电子传输路径和较短的离子扩散路径,而表现出优越的电化学性能。具有多孔结构的电极材料则能够缓冲充放电过程中结构上的应变,且多孔结构可提高活性物质与电解液的接触面积,从而呈现良好的循环性能和倍率性能。由此预见,同时具有一维和多孔微纳结构材料很可能同时具有这两种结构的优点,其独特的内部微观结构能够带来突出的电化学性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对上述问题,提出一种具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰

氧的制备方法,该方法是用草酸锰为前躯体,通过形貌保持的固相嵌入反应来制备具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧,所得尖晶石型锂镍锰氧用作锂电池正极材料,表现出很好的循环稳定性和优异的大电流放电性能。

[0006] 本发明的技术方案:

[0007] 一种具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧的制备方法,步骤如下:

[0008] 1) 一维结构的草酸锰微米棒的制备

[0009] 将锰盐溶液与草酸或草酸铵溶液混合并搅拌反应 20 分钟,分离沉淀并干燥,即得到一维结构的草酸锰微米棒,其直径为 $0.2-3\mu\text{m}$ 、径长比为 $1:2-100$;

[0010] 2) 尖晶石型锂镍锰氧的制备

[0011] 将上述具有一维结构的草酸锰微米棒在空气或氧气存在下在 $300-600^{\circ}\text{C}$ 焙烧 2-15 小时,然后与锂源和镍源混合均匀,最后将所得混合物在空气或氧气氛围下 $300-900^{\circ}\text{C}$ 焙烧 6-34 小时,制备尖晶石型锂镍锰氧,其具有一维多孔结构,直径为 $0.2-3\mu\text{m}$ 、径长比为 $1:2-20$ 、平均孔径为 $10-20\text{nm}$,比表面积为 $4-7\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0012] 所述锰盐为氯化锰、硫酸锰、硝酸锰或醋酸锰,锰盐溶液的浓度为 $0.05-1.5$ 摩尔/升;草酸或草酸铵溶液的浓度为 $0.05-1.5$ 摩尔/升;锰盐溶液与草酸或草酸铵溶液体积比为 $1:1-8$ 。

[0013] 所述锂源为氢氧化锂、硝酸锂或醋酸锂,镍源为醋酸镍、硝酸镍、氯化镍或硫酸镍,草酸锰微米棒中的锰、锂源中的锂和镍源中的镍的摩尔比为 $1.5:1-1.05:0.5$ 。

[0014] 一种所述具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧的应用,用于制备锂电池正极,所述锂电池包括正极、金属锂负极、隔膜和电解液,正极由电极材料、导电剂和粘结剂组成,其中电极材料包括一维多孔尖晶石型锂镍锰氧,导电剂为碳纳米纤维、导电石墨、乙炔黑、Super P 中的一种或两种以上任意比例的混合物,粘结剂为聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯,导电剂和粘结剂的质量百分比分别为 $20\%-5\%$ 、 $10\%-5\%$,尖晶石型锂镍锰氧为余量;所述隔膜为聚乙烯或聚丙烯构成的三层隔膜;所述电解液为碳酸乙酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 的一种或两种以上任意比例的混合物。

[0015] 本发明的优点是:具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧由于具有较小的内部颗粒组成和较大的比表面积,使其表现出优异的大电流放电性能,并且其内部独特的微观结构提高了材料对脱嵌锂过程中的体积变化忍耐程度,有效提高了材料的循环稳定性,是一种理想的电极材料;该制备方法工艺简单、易于实施,有利于推广应用。

附图说明

[0016] 图 1 为草酸锰微米棒的扫描电镜图。

[0017] 图 2 为尖晶石型锂镍锰氧多孔微米棒的扫描电镜图。

[0018] 图 3 为以尖晶石型锂镍锰氧多孔微米棒为正极的锂电池的第二次循环的充放电曲线。

[0019] 图 4 为以尖晶石型锂镍锰氧多孔微米棒为正极的锂电池的循环稳定性图。

具体实施例

[0020] 实施例:

[0021] 一种具有一维多孔结构的尖晶石型锂镍锰氧的制备方法,步骤如下:

[0022] 1) 一维结构的草酸锰微米棒的制备

[0023] 将 20mL 0.4M 氯化锰水溶液与 20mL 0.4M 草酸水溶液混合并搅拌 20 分钟,分离沉淀并干燥,即得到一维结构的草酸锰微米棒,图 1 为草酸锰微米棒的扫描电镜图,图中显示该草酸锰微米棒的直径为 1-3 μm 。

[0024] 2) 尖晶石型锂镍锰氧的制备

[0025] 将上述 500mg 具有一维结构的草酸锰微米棒在空气气氛中在 500℃焙烧 10 小时,然后与 181mg 二水合醋酸锂和 210mg 四水合醋酸镍混合均匀,将所得混合物在空气或氧气氛围下 700℃焙烧 10 小时,制备尖晶石型锂镍锰氧,图 2 为尖晶石型锂镍锰氧多孔微米棒的扫描电镜图,图中显示该多孔微米棒的直径为 1-3 μm ,长度为 10-20 μm 。

[0026] 将上述制备的尖晶石型锂镍锰氧多孔微米棒用作高性能纽扣式锂电池正极的应用,步骤如下:

[0027] 1) 锂镍锰氧正极的制备

[0028] 将 75wt% 多孔尖晶石型锂镍锰氧、20wt% 乙炔黑和 5wt% 聚偏氟乙烯加入 N-甲基吡咯烷酮调成均匀浆状,涂覆在厚度为 500 μm 、直径为 12mm 的铝箔圆片上作为极片,极片在 100℃真空干燥 12 小时,然后在 20MPa 压力下压 1 分钟,得到尖晶石型锂镍锰氧正极片,其中尖晶石型锂镍锰氧的质量为 1mg;

[0029] 2) 扣式电池组装

[0030] 将厚度为 2mm 的锂片切成直径 14mm 的圆片作为负极片,隔膜为聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层膜组成的 Celgard 2320,电解液为浓度 1.0mol/L 六氟磷酸锂(LiPF₆)的碳酸乙酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)溶液,EC 和 DMC 的体积比为 1:1。上述正、负极片、隔膜和电解液在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 纽扣式锂电池。

[0031] 该纽扣式锂电池性能测试:

[0032] 图 3 为以尖晶石型锂镍锰氧多孔微米棒为正极的锂电池的第二次循环的充放电曲线,其放电容量达到 133mAh g^{-1} ;图 4 为以尖晶石型锂镍锰氧多孔微米棒为正极的锂电池的循环稳定性图,图中表明:200 次循环后,容量保持在 105mAh g^{-1} ,容量保持率达到 79%。

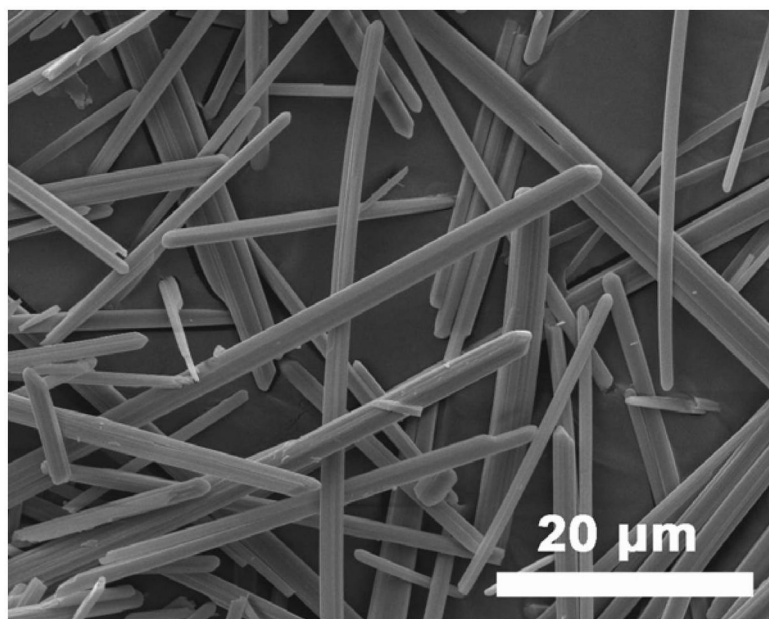


图 1

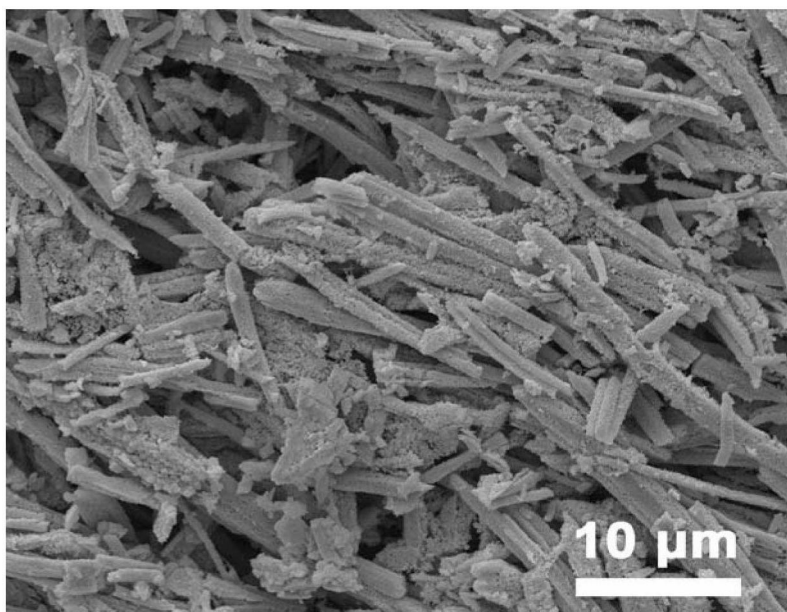


图 2

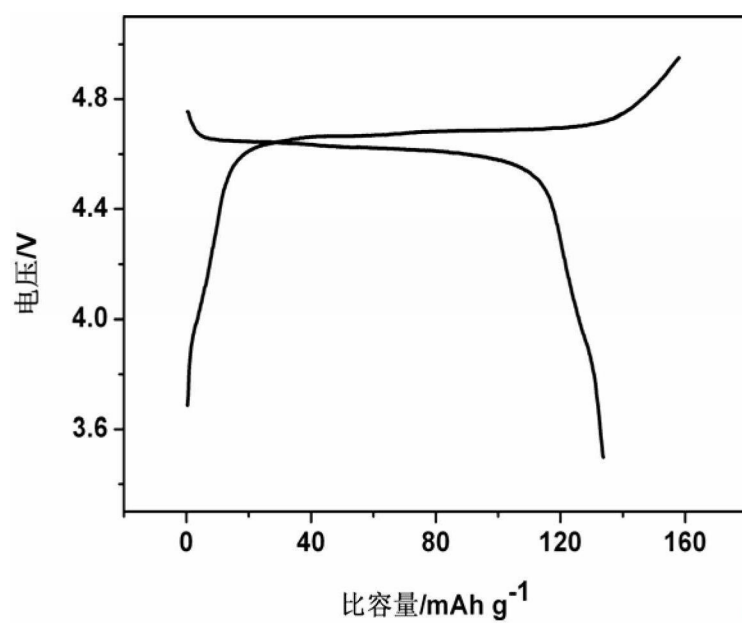


图 3

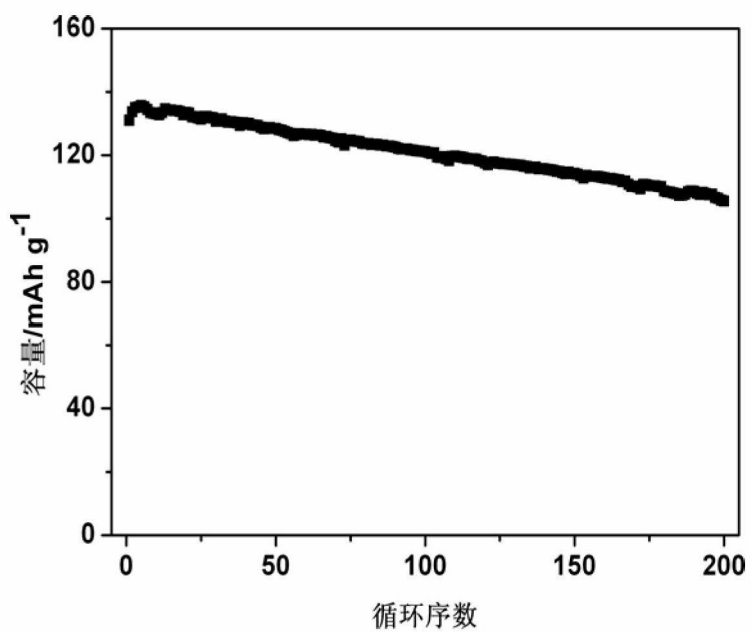


图 4