

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 5 月 14 日 (14.05.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/067136 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/50 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/089740
- (22) 国际申请日: 2014 年 10 月 28 日 (28.10.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310554493.9 2013 年 11 月 11 日 (11.11.2013) CN
- (71) 申请人: 江苏华东锂电技术研究院有限公司 (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 215600 (CN)。 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 陈敬波 (CHEN, Jingbo); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 尚玉明 (SHANG, Yuming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 王要武 (WANG, Yaowu); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。

何向明 (HE, Xiangming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 李建军 (LI, Jianjun); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 王莉 (WANG, Li); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 高剑 (GAO, Jian); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 徐盛明 (XU, Shengming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 方谋 (FANG, Mou); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市鼎言知识产权代理有限公司 (SHENZHEN DINGYAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省深圳市龙华新区龙观东路 83 号荣群大厦 10 楼, Guangdong 518109 (CN)。

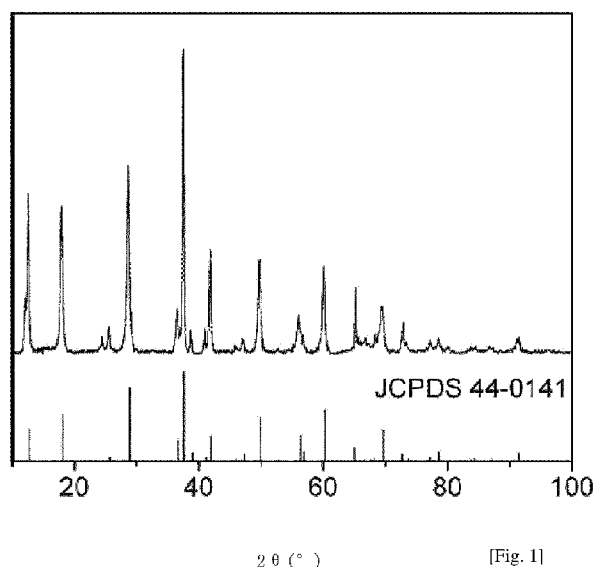
(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: ACTIVE MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 锂离子电池负极活性材料及其制备方法以及锂离子电池

强度 (a. u.) AA



AA INTENSITY

[Fig. 1]

(57) Abstract: Provided is an active material for a negative electrode of a lithium ion battery, comprising manganese dioxide nanotubes. Provided is a preparation method for the active material for a negative electrode of a lithium ion battery. The method comprises the following steps: mixing potassium permanganate, hydrogen chloride and a surfactant of polyvinylpyrrolidone in water to form a blended liquid; and performing a hydrothermal reaction of the blended liquid in a hydrothermal kettle at a reaction temperature of 120-180°C to produce the manganese dioxide nanotubes.

(57) 摘要: 一种锂离子电池负极活性材料, 包括二氧化锰纳米管。一种锂离子电池负极活性材料的制备方法, 其包括以下步骤: 将高锰酸钾、氯化氢及表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮在水中混合形成混合液; 以及将该混合液在水热釜中进行水热反应, 反应温度为 120°C~180°C, 生成二氧化锰纳米管。



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

锂离子电池负极活性材料及其制备方法以及锂离子电池技术领域

[1] 本发明涉及一种锂离子电池负极活性材料及其制备方法以及锂离子电池。

背景技术

[2] 锂离子电池商业化的负极材料大多采用石墨，但是石墨材料的理论储锂比容量只有372mAh/g。为满足高容量锂离子电池的需求，研究开发新型的高比容量锂离子电池负极材料替代目前商业化应用的石墨负极材料显得非常迫切和必要。

[3] 自从2000年Poizot等人首次报道过渡金属氧化物(TMOs, transition metal oxides)作为锂离子电池负极材料以来，过渡金属氧化物以及其他过渡金属化合物(TM X)作为锂离子电池负极材料颇受关注。过渡金属的氧化物，如Fe、Ni、Co、Cu等，一般具有类似的电化学反应行为。其脱嵌锂机理一般是：嵌锂时，Li嵌入到过渡金属氧化物中，通过置换反应生成金属纳米颗粒，并均匀包埋在生成的Li₂O基质中；脱锂时，又可逆生成过渡金属氧化物和锂。

[4] 在这些过渡金属氧化物中，金属锰的氧化物，如MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂等，广泛应用于各类电化学储能设备而引起广泛的兴趣。锰的氧化物具有众多的结构，其电化学反应行为强烈依赖于氧化态、纳米结构和形态。根据理论计算，MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂的理论储锂比容量分别为755、936、1018、1232mAh/g。因此MnO₂的比容量最高。传统上，MnO₂在电池领域中作为一次锂电池的正极材料广泛使用，由于其较低的可逆容量和较差的循环稳定性无法应用于二次锂离子电池。

[5] 近年来，由于MnO₂具有较高的理论比容量，以及丰富的自然资源，对MnO₂作为锂离子电池负极材料的研究有增多的趋势，然而，MnO₂电化学性能远远无法令人满意，首次可逆比容量较低，更无法令人接受的是循环性能极差，多次循环后容量衰减迅速。甚至有研究者怀疑MnO₂是否具有电化学活性，能否应用于二次锂离子电池。

对发明的公开

发明内容

- [6] 有鉴于此，确有必要提供一种锂离子电池负极活性材料及其制备方法以及锂离子电池，该锂离子电池负极活性材料具有较高的首次可逆比容量和优异的循环性能，可用于二次锂离子电池。
- [7] 一种锂离子电池负极活性材料，包括二氧化锰纳米管。
- [8] 一种锂离子电池负极活性材料的制备方法，其包括以下步骤：将高锰酸钾、氯化氢及表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮在水中混合形成一混合液；以及将该混合液在水热釜中进行水热反应，反应温度为 $120^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，生成二氧化锰纳米管。
- [9] 一种锂离子电池，该锂离子电池的负极活性材料包括二氧化锰纳米管。
- [10] 相较于现有技术，本发明合成出纳米管形态的二氧化锰作为负极活性材料，可逆比容量是石墨的3倍左右，与很多的硅碳负极材料相比也毫不逊色，且循环性能稳定，显示出良好的应用前景。

附图说明

- [11] 图1为本发明实施例采用水热法合成的负极活性材料 MnO_2 的XRD图。
- [12] 图2为本发明实施例采用水热法合成的负极活性材料 MnO_2 的SEM图。
- [13] 图3为本发明实施例采用水热法合成的负极活性材料 MnO_2 的充放电循环曲线。

具体实施方式

- [14] 下面将结合附图及具体实施例对本发明提供的锂离子电池负极活性材料及其制备方法以及锂离子电池作进一步的详细说明。
- [15] 本发明实施例提供一种锂离子负极活性材料，包括二氧化锰(MnO_2)纳米管。
- [16] 具体地，该 MnO_2 纳米管的直径约为50纳米 $\sim$ 200纳米。该 MnO_2 纳米管的管壁厚度约为5纳米 $\sim$ 30纳米。该 MnO_2 纳米管为直线型结构。该 MnO_2 纳米管作为锂离子电池负极活性材料恒流充放电循环80次后可逆比容量（即充电比容量）仍然可以大于800mAh/g。
- [17] 本发明实施例提供一种锂离子负极活性材料的制备方法，其包括以下步骤：
- [18] S1，将高锰酸钾(KMnO_4)、氯化氢(HCl)及表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在水中混合形成混合液；以及
- [19] S2，将该混合液在水热釜中进行水热反应，反应温度为 $120^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，生成Mn

O₂纳米管。

- [20] 具体地,在该步骤S1中,可将高锰酸钾溶解于水中配置成溶液,再将该高锰酸钾溶液与盐酸溶液混合,然后加入PVP作为表面活性剂,形成含有高锰酸钾、HCl及PVP的所述混合液。在该混合液中,高锰酸钾和HCl的摩尔比可以为1:10~4:1, PVP的加入质量优选为高锰酸钾的质量的0.01%~10%,更优选为0.1%~1%。该混合液中高锰酸钾的浓度优选为0.01 mol/L~1 mol/L。
- [21] 在该步骤S2中,将该混合液放入水热反应釜中,将水热釜密封并加热至120℃~180℃进行水热反应,在该反应温度下保温时间为1小时~48小时。
- [22] 反应完毕后水热釜自然冷却至室温,收集水热釜中的黑色沉淀,用去离子水离心洗涤以去除杂质离子,然后在空气中干燥,得到MnO₂纳米管。该MnO₂纳米管为通过该水热反应一步合成得到。
- [23] 在此水热反应中,高锰酸钾与HCl发生氧化还原反应, PVP作为表面活性剂确保生成具有纳米管形貌的MnO₂。
- [24] 请参阅图1,对上述方法制备得到的黑色沉淀用去离子水离心洗涤以去除杂质离子,然后在空气中干燥后进行XRD测试,与MnO₂的标准XRD图相符合,证明合成产物为MnO₂。请参阅图2,对上述产物进行SEM测试,可以看到形成了直径为纳米级的空心管状结构,证明得到了MnO₂纳米管。
- [25] 本发明实施例进一步提供一种锂离子电池,该锂离子电池的负极活性材料为MnO₂纳米管。该锂离子电池负极活性材料MnO₂具有较高的首次放电比容量,且循环性能稳定,容量保持率较高,恒流充放电循环80次后可逆比容量仍然可以大于800mAh/g。
- [26] 实施例1
- [27] 将1毫摩尔(mmol) KMnO₄和4 mmol HCl (浓盐酸)溶解于45 ml去离子水形成溶液,加入4 mg PVP,形成混合液。然后将该混合液转移至65 ml容积的水热釜内胆中。密封水热釜加热至140℃,保温12小时。反应完毕后水热釜自然冷却至室温,收集釜中的黑色沉淀,用去离子水离心洗涤以除去杂质离子,然后在空气中干燥,得到MnO₂纳米管。
- [28] 将MnO₂纳米管作为锂离子电池负极活性材料制作负电极极片,具体过程是:

将 MnO_2 纳米管及导电剂乙炔黑混合均匀，然后加入粘结剂PVDF溶液，及溶剂NMP制成浆料，均匀涂于铜箔上，烘干后剪切成负极极片。 MnO_2 、乙炔黑、PVDF的质量比为60:30:10。以含1mol/L LiPF_6 的EC/DEC (1:1, w/w)溶剂为电解液，金属锂为对电极，组装成锂离子电池。

[29] 请参阅图3，将该锂离子电池进行电化学循环性能测试，充放电电压范围为0.01 V~3.0V，电流为100mA/g。从图3可以看到，负极活性材料 MnO_2 首次放电比容量约为1124mAh/g，首次可逆比容量高达814mAh/g，80次循环后仍可具有888mAh/g的可逆比容量。

[30] 实施例2

[31] 将1 mmol KMnO_4 和10 mmol HCl（浓盐酸）溶解于45 ml去离子水形成溶液，加入1.6mg PVP，形成混合液。然后将溶液转移至65 ml容积的水热釜内胆中。密封水热釜加热至120 °C，保温24小时。反应完毕后水热釜自然冷却至室温，收集釜中的黑色沉淀，用去离子水离心洗涤以除去杂质离子，然后在空气中干燥，得到 MnO_2 纳米管。

[32] 实施例3

[33] 将4 mmol KMnO_4 和1 mmol HCl（浓盐酸）溶解于45 mL去离子水形成溶液，加入16mg PVP，形成混合液。然后将该混合液转移至65 ml容积的水热釜内胆中。密封水热釜加热至180 °C，保温24小时。反应完毕后水热釜自然冷却至室温，收集釜中的黑色沉淀，用去离子水离心洗涤以除去杂质离子，然后在空气中干燥，得到 MnO_2 纳米管。

[34] 实施例4

[35] 将2 mmol KMnO_4 和1 mmol HCl（浓盐酸）溶解于45 ml去离子水形成溶液，加入1mg PVP，形成混合液。然后将该混合液转移至65 ml容积的水热釜内胆中。密封水热釜加热至160 °C，保温48小时。反应完毕后水热釜自然冷却至室温，收集釜中的黑色沉淀，用去离子水离心洗涤以除去杂质离子，然后在空气中干燥，得到 MnO_2 纳米管。

[36] 实施例5

[37] 将1 mmol KMnO_4 和10 mmol HCl（浓盐酸）溶解于45 ml去离子水形成溶液，加

入0.5mg PVP，形成混合液。然后将该混合液转移至65 ml容积的水热釜内胆中。密封水热釜加热至140 °C，保温12小时。反应完毕后水热釜自然冷却至室温，收集釜中的黑色沉淀，用去离子水离心洗涤以除去杂质离子，然后在空气中干燥，得到MnO₂纳米管。

[38] 实施例6

[39] 将4 mmol KMnO₄和1 mmol HCl（浓盐酸）溶解于45 ml去离子水形成溶液，加入4mg PVP，形成混合液。然后将该混合液转移至65 ml容积的水热釜内胆中。密封水热釜加热至140 °C，保温12小时。反应完毕后水热釜自然冷却至室温，收集釜中的黑色沉淀，用去离子水离心洗涤以除去杂质离子，然后在空气中干燥，得到MnO₂纳米管。

[40] 本发明提供的二氧化锰纳米管制备工艺简单，可逆比容量是石墨的3倍左右，与很多的硅碳负极材料相比也毫不逊色，且循环性能稳定，显示出良好的应用前景。

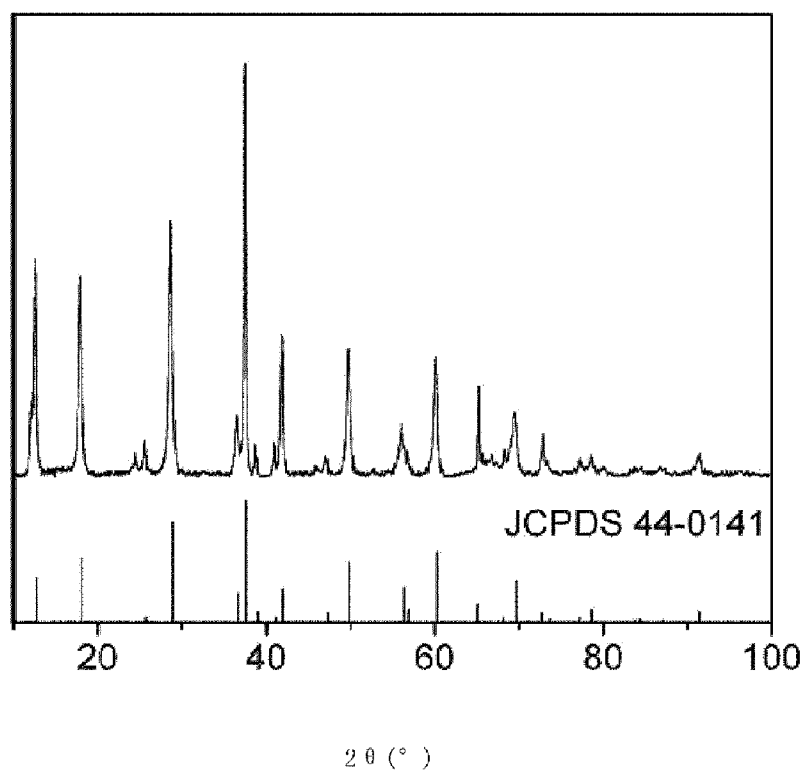
[41] 另外，本领域技术人员还可在本发明精神内做其他变化，当然，这些依据本发明精神所做的变化，都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

权利要求书

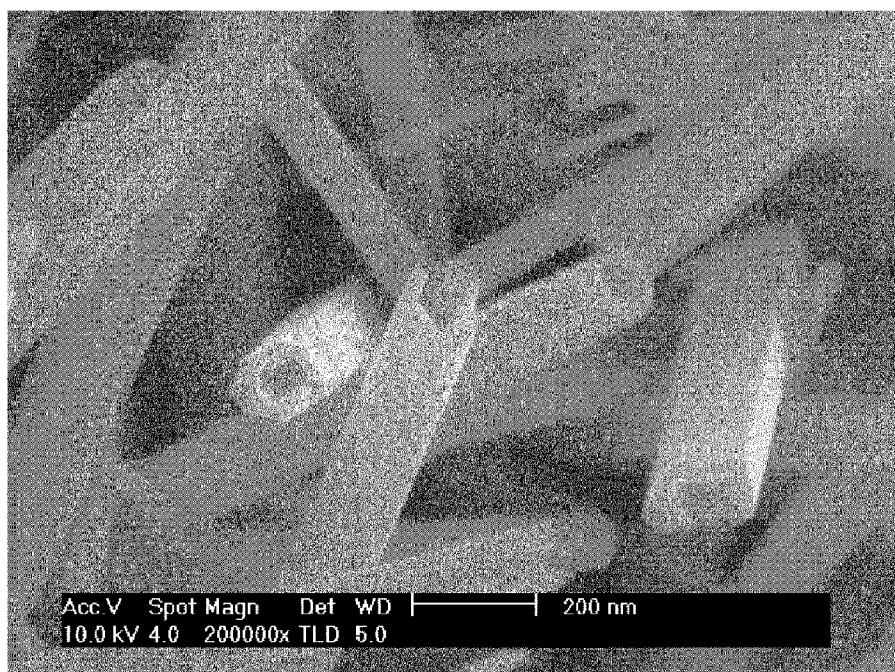
- [权利要求 1] 一种锂离子电池负极活性材料，其特征在于，包括二氧化锰纳米管。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的锂离子电池负极活性材料，其特征在于，该二氧化锰纳米管的直径为50纳米~200纳米。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的锂离子电池负极活性材料，其特征在于，该二氧化锰纳米管的管壁厚度为5纳米~30纳米。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的锂离子电池负极活性材料，其特征在于，该二氧化锰纳米管作为锂离子电池负极活性材料恒流充放电循环80次后可逆比容量大于800mAh/g。
- [权利要求 5] 一种锂离子电池负极活性材料的制备方法，其包括以下步骤：
将高锰酸钾、氯化氢及表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮在水中混合形成混合液；以及
将该混合液在水热釜中进行水热反应，反应温度为120°C~180°C，生成二氧化锰纳米管。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的锂离子电池负极活性材料的制备方法，其特征在于，该高锰酸钾和氯化氢的摩尔比为1:10~4:1。
- [权利要求 7] 如权利要求5所述的锂离子电池负极活性材料的制备方法，其特征在于，该聚乙烯吡咯烷酮的加入质量为高锰酸钾的质量的0.01%~10%。
- [权利要求 8] 一种锂离子电池，其特征在于，该锂离子电池的负极活性材料包括二氧化锰纳米管。

[Fig. 1]

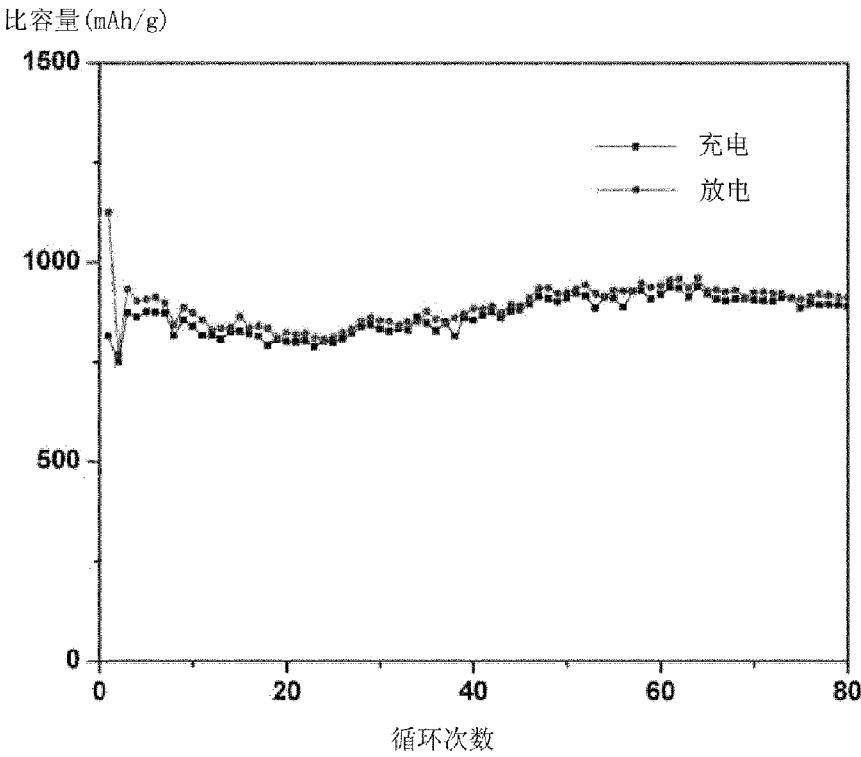
强度(a. u.)



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/089740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/50 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M /-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTEXT, CNABS, CNKI, VEN: manganese dioxide, lithium, battery, negative electrode, nanotube, potassium permanganate, hydrogen chloride, polyvinylpyrrolidone, kettle, nanometer, diameter, MnO₂, KMnO₄, negative, surface active agent, method, manufacture

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102795671 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 28 November 2012 (28.11.2012), the whole document	1-8
PX	CN 103682303 A (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.; TSINGHUA UNIVERSITY), 26 March 2014 (26.03.2014), claims 1-8	1-8
Y	CN 1758468 A (NANKAI UNIVERSITY), 12 April 2006 (12.04.2006), description, page 2, line 34 to page 3, line 1	1-8
Y	CN 101373829 A (BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.), 25 February 2009 (25.02.2009), description, page 5, lines 5-15	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 January 2015 (05.01.2015)

Date of mailing of the international search report
28 January 2015 (28.01.2015)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
ZHANG, Ying
Telephone No.: (86-10) **62089302**

International application No.
PCT/CN2014/089740

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/089740

A. 主题的分类

H01M 4/50(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTXT, CNABS, CNKI, VEN, 二氧化锰, 锂, 电池, 负极, 纳米管, 直径, 高锰酸钾, 氯化氢, 表面活性剂, 聚乙烯吡咯烷酮, 制备, 方法, 釜, nanometer, diameter, MnO₂, KMnO₄, negative, surface active agent, method, manufacture

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102795671 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2012年 11月 28日 (2012 - 11 - 28) 全文	1-8
PX	CN 103682303 A (江苏华东锂电技术研究院有限公司 清华大学) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 权利要求1-8	1-8
Y	CN 1758468 A (南开大学) 2006年 4月 12日 (2006 - 04 - 12) 说明书第2页第34行-第3页第1行	1-8
Y	CN 101373829 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 说明书第5页第5行-第15行	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 1月 05日

国际检索报告邮寄日期

2015年 1月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

张颖

电话号码 (86-10)62089302

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/089740

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102795671	A	2012年 11月 28日	无			
CN	103682303	A	2014年 3月 26日	无			
CN	1758468	A	2006年 4月 12日	无			
CN	101373829	A	2009年 2月 25日	WO	2010040285	A1	2010年 4月 15日