



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106927508 B

(45)授权公告日 2018.05.01

(21)申请号 201710136458.3

(22)申请日 2017.03.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106927508 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 新乡学院

地址 453003 河南省新乡市金穗大道191号

(72)发明人 郭志超 张丽伟 程素君 申建芳

(74)专利代理机构 新乡市平原专利有限责任公司 41107

代理人 于兆惠

(51)Int.Cl.

C01G 45/02(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 103048363 A,2013.04.17,全文.

CN 103413691 A,2013.11.27,全文.

CN 104183823 A,2014.12.03,全文.

Xiaopeng Han等.Uniform MnO₂

nanostructures supported on hierarchically porous carbon as efficient electrocatalyst for rechargeable Li-O₂ batteries.《Nano Research》.2014,第1-9页.

任宪仓等.核壳结构C@MnO₂电极材料的制备及其性能研究.《稀有金属材料与工程》.2015,第116-119页.

Sa Li等.Design and synthesis of hierarchically porous MnO₂/carbon hybrids for high performance electrochemical capacitors.《Journal of Colloid and Interface Science》.2014,第438卷第61-67页.

审查员 何云龙

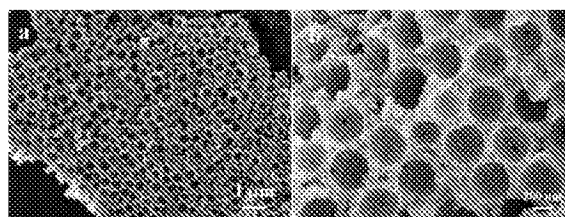
权利要求书1页 说明书3页 附图5页

(54)发明名称

一种蜂窝状纳米结构MnO₂锂离子电池阳极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种三维蜂窝状纳米结构MnO₂锂离子电池阳极材料的制备方法,属于锂离子电池阳极材料的制备技术领域。本发明的技术方案要点为:将0.15g分析纯高锰酸钾溶解于50mL去离子水中,再加入0.05g活化处理后的三维凝聚碳球模板,搅拌使其分散于高锰酸钾溶液中,将混合溶液转移至反应容器中于70℃的油浴中回流反应36h,然后自然冷却至室温,离心收集沉淀,用去离子水、乙醇洗涤,再于50℃烘干得到三维蜂窝状纳米结构MnO₂锂离子电池阳极材料。本发明采用水热法制备三维凝聚碳球模板用于制备三维蜂窝状纳米结构MnO₂与其它方法相比容易操作,而且成本较低;制得的三维蜂窝状纳米结构MnO₂应用于锂离子电池阳极材料时表现出较好的倍率性能和循环稳定性能。



1. 一种三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 锂离子电池阳极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 三维凝聚碳球模板的制备

将2g分析纯葡萄糖溶于40mL去离子水中,再加入0.3g石膏晶须,然后将溶解后得到的澄清透明溶液转移至水热反应釜中于170℃水热反应12h,自然冷却至室温,离心收集沉淀,分别用去离子水、乙醇洗涤沉淀,再于80℃烘干12h得到平均粒径为500nm的三维凝聚碳球模板,将制得的三维凝聚碳球模板于350℃煅烧4h进行活化处理待用;

(2) 三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 锂离子电池阳极材料的制备

将0.15g分析纯高锰酸钾溶解于50mL去离子水中,再加入0.05g活化处理后的三维凝聚碳球模板,搅拌使其分散于高锰酸钾溶液中,将混合溶液转移至反应容器中于70℃的油浴中回流反应36h,然后自然冷却至室温,离心收集沉淀,用去离子水、乙醇洗涤,再于50℃烘干得到三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 锂离子电池阳极材料。

一种蜂窝状纳米结构MnO₂锂离子电池阳极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池阳极材料的制备技术领域,具体涉及一种蜂窝状纳米结构MnO₂锂离子电池阳极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是现代电化学取得的巨大成功,与镍镉电池、铅酸电池及镍氢电池等传统的电池相比,锂离子电池因具有高质量能量密度、高体积能量密度、安全性能好、循环寿命长、可快速充放电和对环境无公害等优点,锂离子电池的电极材料得以充分研究和应用。商用锂离子电池由锂离子插层负极材料(一般为石墨),锂离子插层正极材料(一般为锂氧化物如LiCoO₂)和锂离子电解液(锂盐LiPF₆溶解于碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸丙烯酯按不同体积配比的混合溶液中)等材料构成,锂离子电池成功商业化为能源问题带来缓解。但现有的锂离子电极材料、电解液材料已达到性能的极限,新一代可充电锂离子电池的研究需要进一步突破,其途径之一是开拓纳米材料在锂离子电池电极材料中的应用。

[0003] 纳米材料用作锂离子电池材料有以下优点:较小的颗粒尺寸增加了Li⁺嵌入、脱出以及电子传输的速率。小尺寸的颗粒缩短了锂离子在颗粒内部传输距离,传输时间可用公式 $t = L^2/2D$ 表示(L 表示传输路径长度, D 是扩散常数),即时间随着尺寸减小而降低;较大的比表面积增加了电解质溶液与电极接触的的面积,提高了电池反应效率;纳米结构有利于保持结构稳定性,能有效缓解锂离子电池反应中锂离子进出活性材料而带来体积变化,能够抵抗活性物质结构的坍塌,保证电极反应正常进行。Liu等通过奥斯瓦尔德熟化法合成出尺寸约400nm的SnO₂-V₂O₅双层核壳产物,作为锂离子电池活性材料时,在250mA/g的电流密度下循环50圈后仍能保持673mAh/g的比电容;Zhao等利用简易水热法合成出石墨烯状MoS₂,作为锂离子电池活性材料时,电流密度为5A/g时放电容量高达600mAh/g;其它材料,ZnO二维超薄片的比表面积为265m²/g,Co₃O₄二维超薄片的比表面积为246m²/g,WO₃二维超薄片的比表面积为157m²/g。没有骨架支撑的多孔三维金属单质、金属氧化物、金属氧化物复合物也被广泛合成及研究,Bai等使用浸渍法得到多孔Ag/Co₃O₄催化剂,多孔结构赋予其特殊的孔道、大比表面积和可控的孔径分布及孔容,因此三维多孔Ag/Co₃O₄在催化甲醛氧化反应中具有极佳的表现,三维花状Fe₂O₃、NiCo₂O₄、Mg-Al-LDHS、酞菁铁、Ag/CuO、 α -MnO₂、Ag等也得到广泛研究。

[0004] 诸多金属氧化物中,廉价、自然界中广泛存在、对环境无公害的MnO₂脱颖而出成为极具应用潜能的电极材料,成为储能材料的首选研究物质。2013年Zhao等人使用石墨烯作为模板合成出超薄片状MnO₂;2014年Zhao Yong等人用碳球作为模板合成出C@MnO₂材料;Kundu等人以泡沫镍为基底合成出多孔超薄MnO₂纳米片,当样品作为锂离子电池中的电极材料时,在电流密度为100mA/g时,经过循环100圈后仍能获得高达1690mAh/g的放电比容量,比商业锂离子电池中常用的石墨的比电容高4.5倍,为具有优秀锂离子电池性能的电极材料的商业化合成提供了可能性。因此,探索制备高性能的三维结构纳米MnO₂材料用于锂

离子电池阳极材料,有利于促进高性能锂离子电池的制备研究和应用。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是提供了一种工艺简单且成本低廉的三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 锂离子电池阳极材料的制备方法。

[0006] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 锂离子电池阳极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

[0007] (1) 三维凝聚碳球模板的制备

[0008] 将2g分析纯葡萄糖溶于40mL去离子水中,再加入0.3g石膏晶须,然后将溶解后得到的澄清透明溶液转移至水热反应釜中于170℃水热反应12h,自然冷却至室温,离心收集沉淀,分别用去离子水、乙醇洗涤沉淀,再于80℃烘干12h得到平均粒径为500nm的三维凝聚碳球模板,将制得的三维凝聚碳球模板于350℃煅烧4h进行活化处理待用;

[0009] (2) 三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 锂离子电池阳极材料的制备

[0010] 将0.15g分析纯高锰酸钾溶解于50mL去离子水中,再加入0.05g活化处理后的三维凝聚碳球模板,搅拌使其分散于高锰酸钾溶液中,将混合溶液转移至反应容器中于70℃的油浴中回流反应36h,然后自然冷却至室温,离心收集沉淀,用去离子水、乙醇洗涤,再于50℃烘干得到三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 锂离子电池阳极材料。

[0011] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:采用水热法制备三维凝聚碳球模板用于制备三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 与其它方法相比容易操作,而且成本较低;制得的三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 应用于锂离子电池阳极材料时表现出的倍率性能及循环稳定性能高于 MnO_2 超薄片和 MnO_2 空心球。

附图说明

[0012] 图1是本发明实施例制得的三维凝聚碳球模板的SEM图和TEM图;

[0013] 图2是本发明实施例制得的三维蜂窝状纳米结构 MnO_2 的SEM图;

[0014] 图3是本发明实施例制得的锂离子电池的首次充放电曲线;

[0015] 图4是本发明实施例制得的锂离子电池在 $0.1\text{mv} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线;

[0016] 图5是本发明实施例制得的锂离子电池在电流密度为 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时第1、2、10、40、60和90圈的充放电曲线;

[0017] 图6是对比不同结构 MnO_2 制得的锂离子电池在不同电流密度下的循环性能曲线。

具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例,对本发明作进一步说明,但并不以任何形式限制本发明的内容。

实施例

[0019] 三维凝聚碳球模板的制备

[0020] 将2g分析纯葡萄糖溶于40mL去离子水中,再加入0.3g石膏晶须,然后将溶解后得到的澄清透明溶液转移至水热反应釜中于170℃水热反应12h,自然冷却至室温,离心收集

沉淀,分别用去离子水、乙醇洗涤沉淀,再于80℃烘干12h得到平均粒径为500nm的三维凝聚碳球模板。该三维凝聚碳球模板使用前在马弗炉中于350℃煅烧4h进行活化处理。图1是制得的三维凝聚碳球模板的SEM图和TEM图,其中a为SEM图,b为TEM图。

[0021] 三维蜂窝状纳米结构MnO₂的制备

[0022] 将0.15g分析纯高锰酸钾溶解于50mL去离子水中,再加入0.05g活化处理后的三维凝聚碳球模板,搅拌使其分散于高锰酸钾溶液中,将混合溶液转移至反应容器中于70℃的油浴中回流反应36h,然后自然冷却至室温,离心收集沉淀,用去离子水、乙醇洗涤,再于50℃烘干得到三维蜂窝状纳米结构MnO₂锂离子电池阳极材料。图2是制得的三维蜂窝状纳米结构MnO₂的SEM图,由图可以看出制得的MnO₂由三维蜂窝状网络结构有序排列组成,达到了预期要求,与图1使用制备的三维凝聚碳球模板对应。

[0023] 锂离子电池性能的测试

[0024] 将制备的三维蜂窝状纳米结构MnO₂样品、乙炔黑(导电剂)和聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比60:30:10混合,加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)使之调成浆状。使用涂膜仪把浆料均匀铺于铜箔上,于120℃真空干燥12h,切片。使用金属锂片为对电极和参比电极,隔膜为Celgard聚丙烯多孔膜,电解液为1mol·L⁻¹ LiPF₆(溶解于体积比为1:1:1的EC/DMC/DEC混合溶液中),在氩气保护下组装成CR2032型纽扣电池。组装完毕,在LAND CT 2001电池测试系统完成测试,测试电压为0.01-3.0V。使用CHI660D电化学工作站测试组装锂离子电池的循环伏安特性,图3是制得的锂离子电池首次充放电曲线;图4是制得的锂离子电池在0.1mv·s⁻¹扫速下的循环伏安曲线;图5是制得的锂离子电池在电流密度为100mA·g⁻¹时第1、2、10、40、60和90圈的充放电曲线;图6是对比不同结构MnO₂制得的锂离子电池在不同电流密度下的循环性能曲线。由图3-6可以得知使用三维蜂窝状纳米结构MnO₂制得的锂离子电池具有较好的倍率性能和循环稳定性能。

[0025] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

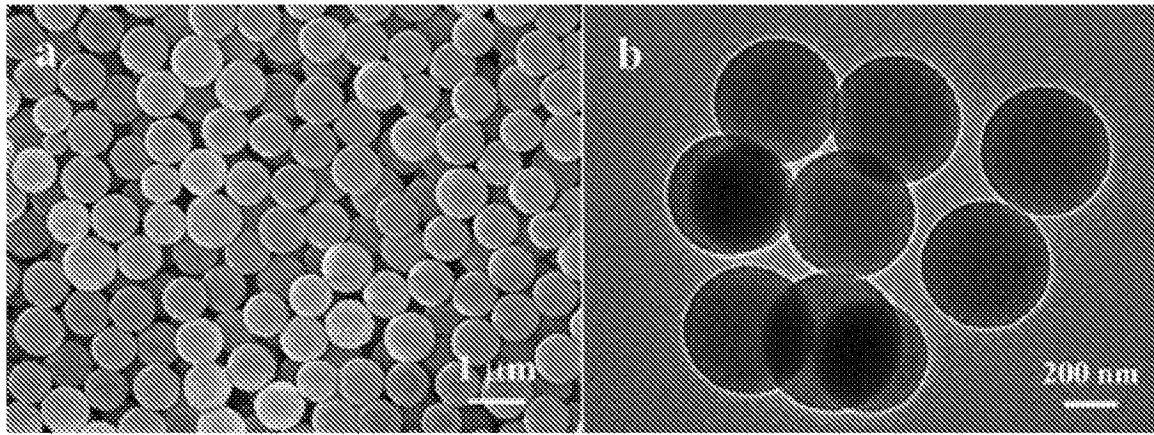


图1

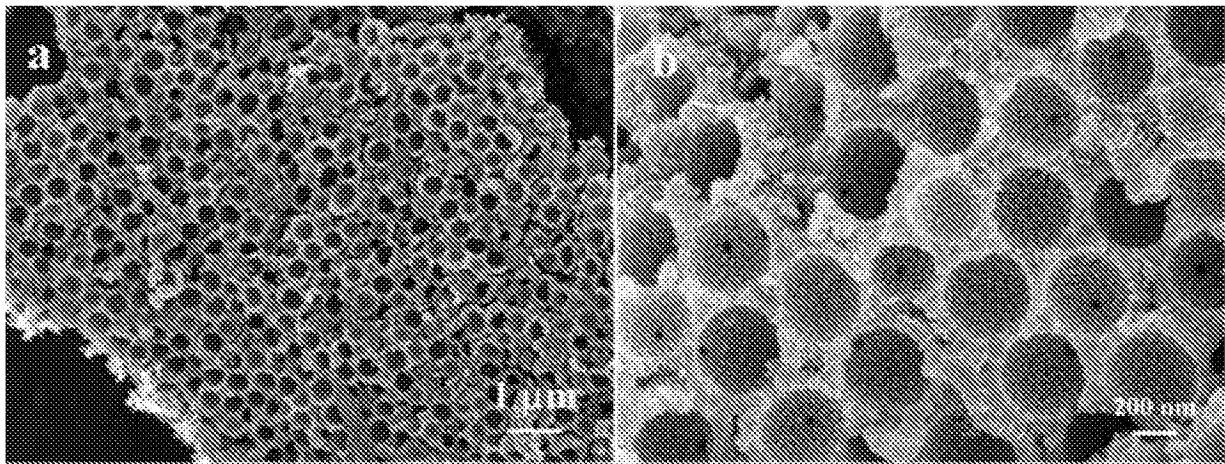


图2

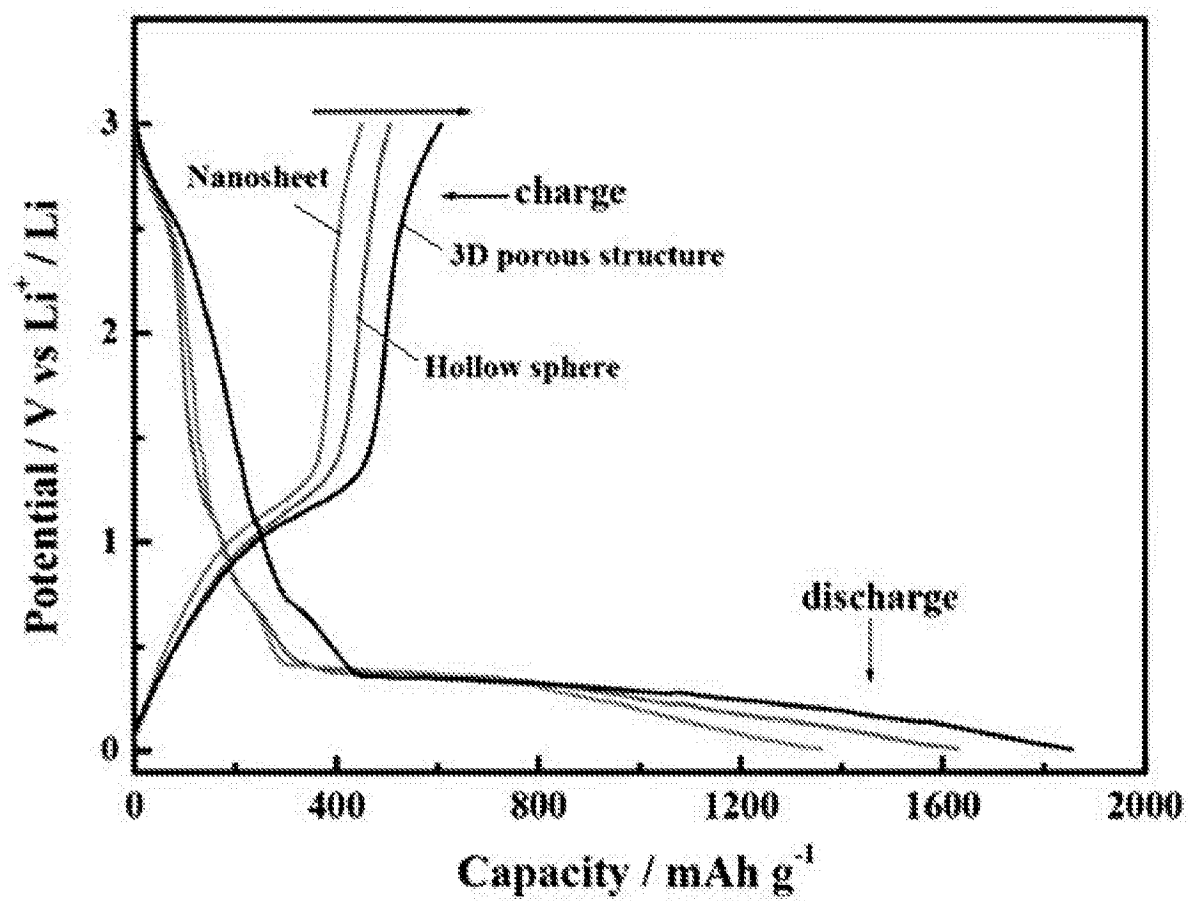


图3

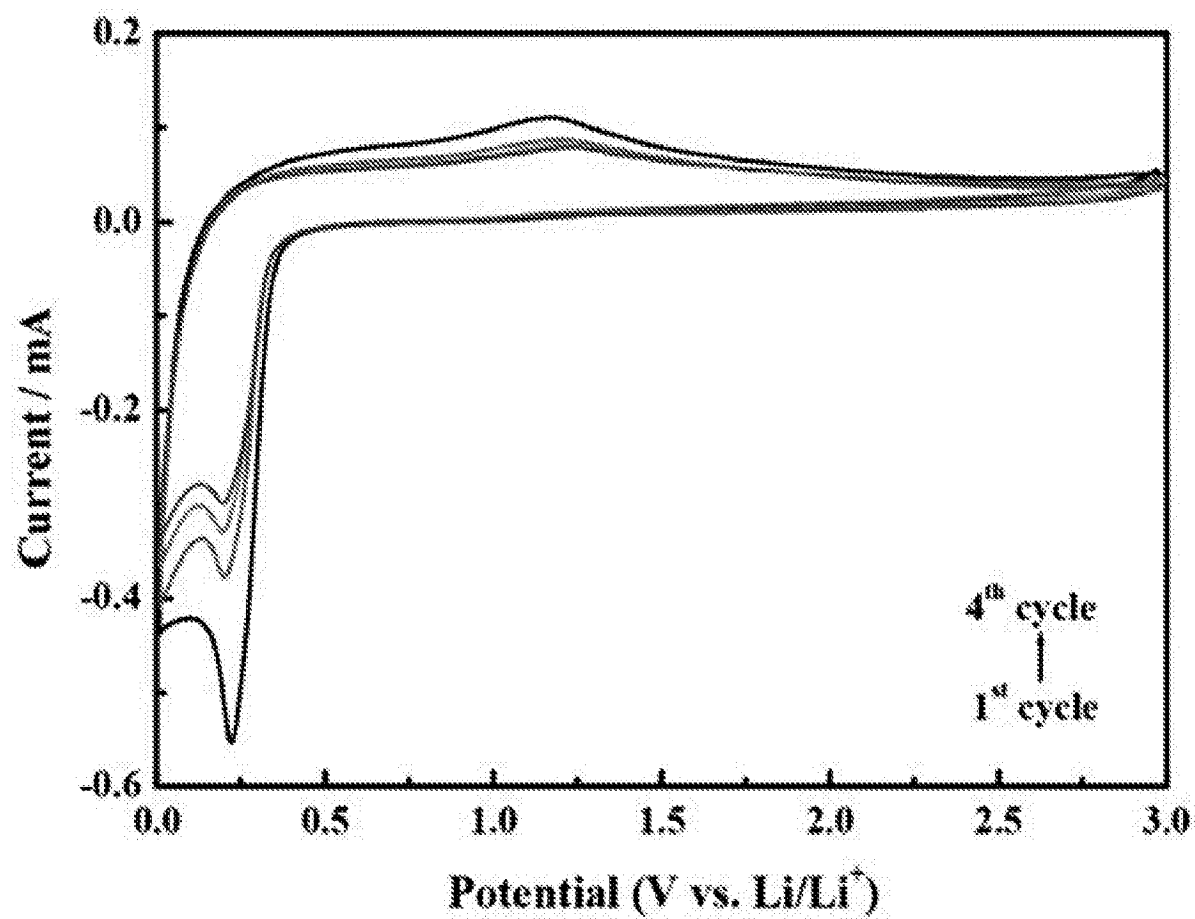


图4

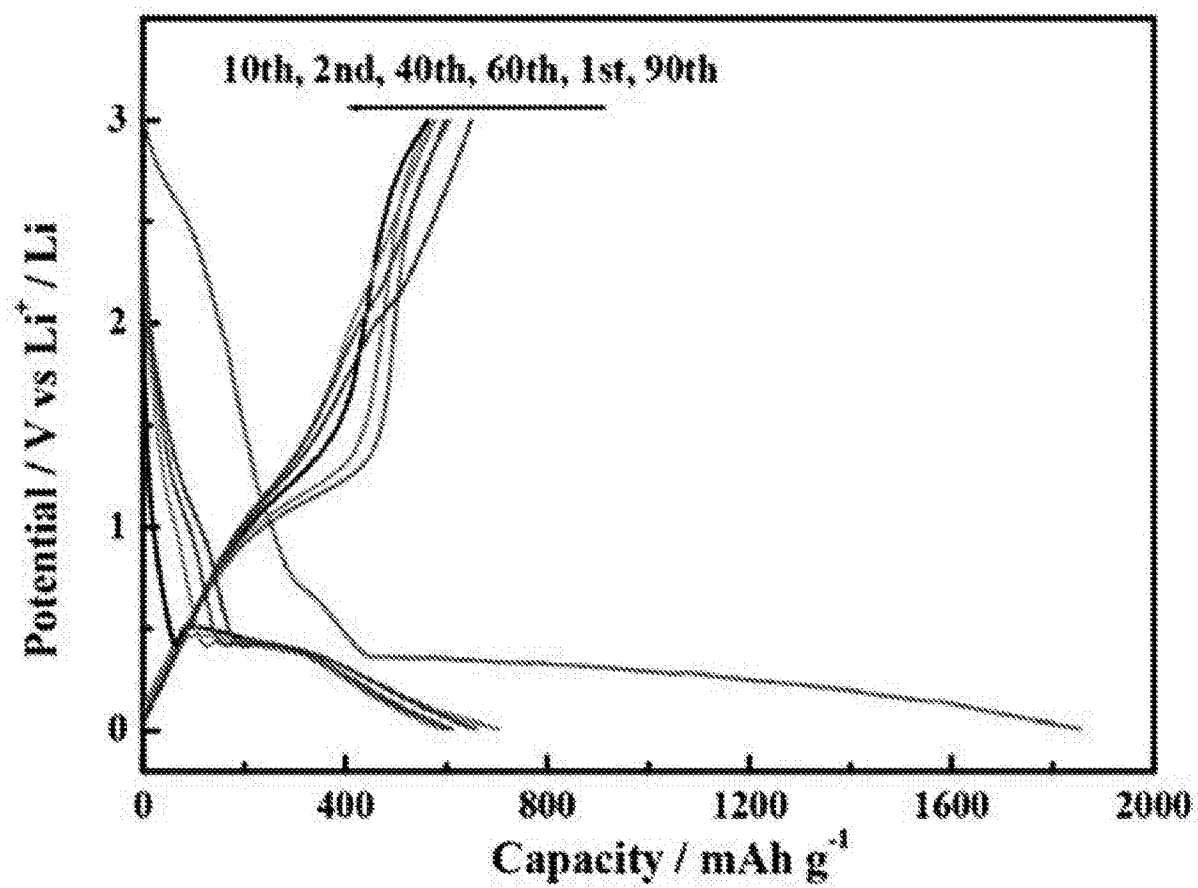


图5

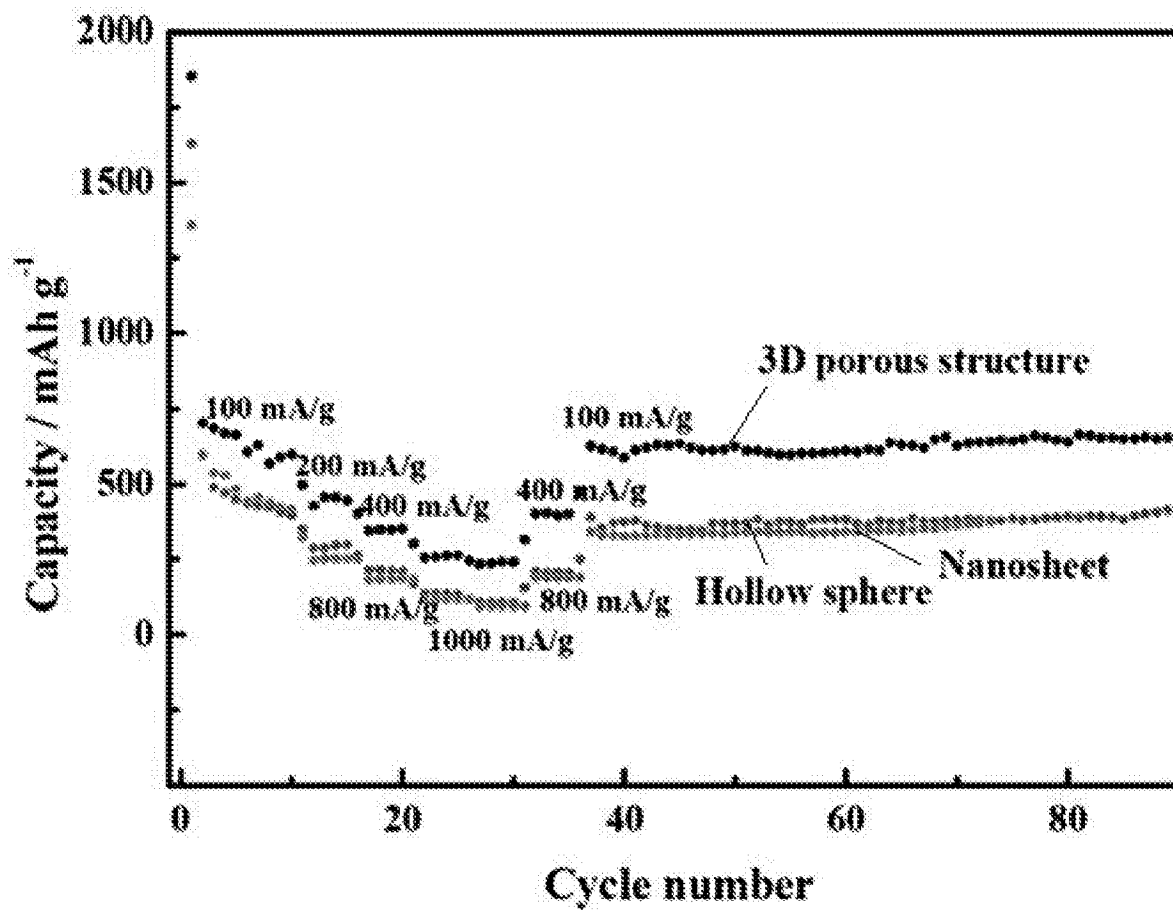


图6