



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108666552 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201810411040.3

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2018.05.02

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102280640 A, 2011.12.14,

申请公布号 CN 108666552 A

CN 103887500 A, 2014.06.25,

(43)申请公布日 2018.10.16

Christian de Capitani and Peters. The

(73)专利权人 清华大学

Solvus in the system $MnCO_3$ - $CaCO_3$.《Contrib Mineral Petrol》.1981,(第76期),第394-400页.

地址 100084 北京市海淀区清华大学

100084-82信箱

审查员 于涛

(72)发明人 吕阳成 唐燕青

(74)专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理

有限公司 11246

代理人 陈波

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

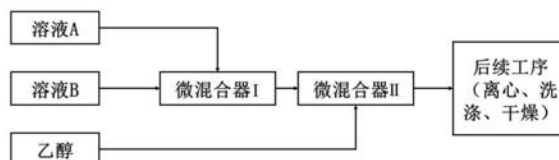
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种钙锰碳酸盐复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了属于化工材料技术领域的一种钙锰碳酸盐复合材料及其制备方法和应用。该钙锰碳酸盐复合材料 $Ca_xMn_yCO_3$ 中 $x:y=1:(0.4\sim 10)$,材料为类球形颗粒,粒径 $0.4\sim 4\mu m$;通过在膜分散微混合器中混合含有 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 的溶液与碳酸盐溶液,使其发生液相共沉淀反应,然后加入乙醇调控颗粒尺寸和形貌,经离心分离、干燥后即得到钙锰碳酸盐复合材料;以本发明制备的钙锰碳酸盐复合材料为负极活性物质组装的锂离子电池具有优异的循环稳定性,制备方法简单可控,对推动碳酸锰材料在锂离子电池方面的应用具有重要意义。



1. 一种钙锰碳酸盐复合材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 将二价锰盐、钙盐溶于去离子水,混合均匀得到溶液A,将碳酸盐溶于去离子水,得到溶液B;

(2) 将溶液A和溶液B在微混合器I中流动混合,得到混合溶液C;

(3) 将混合溶液C与乙醇在微混合器II中流动混合,得到浆料D;

(4) 浆料D经离心分离、干燥后得到钙锰碳酸盐复合材料;

所述钙锰碳酸盐复合材料 $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$ 中 $x:y=1:(0.4\sim10)$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中二价锰盐为硫酸锰、氯化锰、硝酸锰中的一种或多种,钙盐为硝酸钙和/或氯化钙,二价锰盐与钙盐混合摩尔比为 $1:(0.25\sim4)$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)溶液A中 Mn^{2+} 浓度大于0且 $\leq 1.0\text{mol/L}$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中碳酸盐为碳酸钠和/或碳酸钾。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中微混合器I为膜分散微混合器,溶液A和溶液B在微混合器I中停留时间为 $1\sim120\text{s}$,微混合器I中 Ca^{2+} 与 Mn^{2+} 摩尔量之和与 CO_3^{2-} 的摩尔量之比为 $1:(1\sim1.05)$ 。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)微混合器II中乙醇与混合溶液C体积流量比为 $1:(0.5\sim2.0)$ 。

7. 一种权利要求1~6任一项所述制备方法制备得到的钙锰碳酸盐复合材料在锂离子电池中的应用,其特征在于,以钙锰碳酸盐复合材料为负极活性物质组装的锂离子电池在 1038mA^{-1} 、 $0.01\text{V}\sim3\text{V}$ 下充放电10000次后,电池放电容量仍稳定不变。

一种钙锰碳酸盐复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工材料技术领域,特别涉及一种钙锰碳酸盐复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着能源时代的到来,对新兴能源的需求愈发迫切,锂离子电池材料与技术的发展日新月异。传统的石墨负极材料,已经不能满足高能量密度和高体积密度锂离子电池的需求,因此亟需开发一种高比容量、高稳定性的负极材料。

[0003] 碳酸锰作为一种重要的锰源,在催化、电子器件、药物递送等领域都有广泛的应用。碳酸锰由于其独特的充放电原理带来的高比容量(理论比容量 467mAhg^{-1})在锂离子电池领域也越来越受到关注,但是碳酸锰作为一种转化型锂离子电池负极材料,在充放电过程中存在体积变化大等劣势导致容量衰退严重的问题,这成为阻碍碳酸锰材料进一步发展与应用的主要障碍之一。因此,通过对碳酸锰的结构、形貌、组成进行设计,开发一种高稳定性的新材料对于推动碳酸锰材料在锂离子电池方面的应用具有重要意义。

[0004] 目前文献中,关于碳酸锰的制备,其过程复杂繁琐且大多涉及表面活性剂,生成成本高,同时也会带来环境污染的问题,不利于大规模工业制备。因此,研究与开发一种简单高效、用于合成高稳定性碳酸锰材料的方法,对推动碳酸锰材料的应用同样具有重大意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种钙锰碳酸盐复合材料及其制备方法和应用,具体技术方案如下:

[0006] 一种钙锰碳酸盐复合材料化学式可以表示为 $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3$,其中 $x:y=1:(0.4\sim 10)$,材料为粒径 $0.4\sim 4\mu\text{m}$ 的类球形颗粒。

[0007] 所述钙锰碳酸盐复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0008] (1) 将二价锰盐、钙盐溶于去离子水,混合均匀得到溶液A,将碳酸盐溶于去离子水,得到溶液B;

[0009] (2) 将溶液A和溶液B在微混合器I中流动混合,发生液相共沉淀反应后得到混合溶液C;

[0010] (3) 将混合溶液C与乙醇在微混合器II中流动混合,得到浆料D;

[0011] (4) 浆料D经离心分离、干燥后得到钙锰碳酸盐复合材料。

[0012] 所述步骤(1)中二价锰盐为硫酸锰、氯化锰、硝酸锰中的一种或多种,钙盐为硝酸钙和/或氯化钙,二价锰盐与钙盐混合摩尔比为 $1:(0.25\sim 4)$ 。

[0013] 所述步骤(1)溶液A中 Mn^{2+} 浓度大于0且 $\leq 1.0\text{mol/L}$ 。

[0014] 所述步骤(1)中碳酸盐为碳酸钠和/或碳酸钾。

[0015] 所述步骤(2)中微混合器I为膜分散微混合器,溶液A和溶液B在微混合器I中停留时间为 $1\sim 120\text{s}$,微混合器I中 Ca^{2+} 与 Mn^{2+} 摩尔量之和为 M_1 , CO_3^{2-} 的摩尔量为 M_2 ,其中 $M_1:M_2$ 为1:

(1~1.05)。

[0016] 所述步骤(3)微混合器Ⅱ为普通三通微混合器,乙醇与混合溶液C体积流量比为1:(0.5~2.0),其中混合溶液C体积流量为溶液A和溶液B体积流量之和;乙醇用来调控混合溶液C中颗粒尺寸和形貌。

[0017] 一种所述的钙锰碳酸盐复合材料或所述制备方法制备得到的钙锰碳酸盐复合材料在锂离子电池中的应用为以钙锰碳酸盐复合材料为负极活性物质组装的锂离子电池在 1038mA^{-1} 、 $0.01\text{V}\sim 3\text{V}$ 下充放电10000次后,电池放电容量仍稳定不变。

[0018] 本发明的有益效果为:

[0019] (1)本发明提供的钙锰碳酸盐复合材料为类球形颗粒,粒径分布均匀、元素分布均匀、分散性良好,以该材料作为负极活性物质时制备的锂离子电池具有优异的循环稳定性,解决了现有技术中锰酸盐作为锂离子电池负极材料时存在的放电容量衰退严重的技术问题;

[0020] (2)本发明提供的用于合成钙锰碳酸盐复合材料的合成方法利用液相共沉淀方法直接合成,具有操作简单、耗时短、环境友好、工艺简单的优点,易于实验室制备和工业化生产实现。

附图说明

[0021] 图1为本发明提供的钙锰碳酸盐复合材料的制备流程图;

[0022] 图2为本发明实施例1制备的钙锰碳酸盐复合材料1的扫描电子显微镜照片;

[0023] 图3为本发明实施例1制备的钙锰碳酸盐复合材料1的元素分布图;图3-a为单个钙锰碳酸盐颗粒的SEM图像,图3-b为Mn元素分布图,图3-c为Ca元素分布图;

[0024] 图4为本发明实施例1制备的钙锰碳酸盐复合材料1作为锂离子电池负极材料,在 1038mA^{-1} 时恒流充放电条件下的充放电曲线。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种钙锰碳酸盐复合材料及其制备方法和应用,下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明。

[0026] 实施例1

[0027] 按照附图1所示流程图制备钙锰碳酸盐复合材料:

[0028] (1)将0.5881g二水氯化钙,2.704g一水硫酸锰溶于200mL去离子水中,超声10min,使二者充分溶于水,得到溶液A;

[0029] (2)将2.120g碳酸钠溶于200mL去离子水,超声10min,使之充分溶于水,得到溶液B;

[0030] (3)在微混合器I中,以溶液A作为分散相,溶液B作为连续相,二者均以30mL/min的流速,通入微混合器I中流动混合,经过10s停留时间后得到混合溶液C;其中,微混合器I为以5微米的不锈钢烧结毡滤膜作为分散介质的膜分散微混合器;

[0031] (4)将混合溶液C与乙醇在微混合器Ⅱ中混合,其中乙醇流速为60mL/min,混合溶液C流量为溶液A与溶液B体积流量之和即60mL/min,充分混合得到浆料D;其中,微混合器Ⅱ为普通三通微混合器;

[0032] (5) 将浆料D以4400转/min的转速离心分离10min,然后用去离子水洗涤3次,乙醇洗涤1次,并将收集得到固体置于80℃真空干燥箱内干燥12小时,最终得到钙锰碳酸盐复合材料1。

[0033] 附图2为上述制备得到的钙锰碳酸盐复合材料1的扫描电子显微镜照片,从图2可以看出,钙锰碳酸盐复合材料1为类球形颗粒,平均粒径为1 μ m。

[0034] 图3为本发明实施例1制备的钙锰碳酸盐复合材料1的元素分布图,其中3-a为单个钙锰碳酸盐颗粒的SEM图像,图3-b为Mn元素分布图,图3-c为Ca元素分布图,其中白色像素点分别代表了Mn和Ca的元素分布情况,3-b与3-c均能很好地与3-a重合且像素点分布均匀,说明钙锰碳酸盐复合材料1中Mn、Ca分布均匀。

[0035] 实施例2

[0036] 按照附图1所示流程图制备钙锰碳酸盐复合材料:

[0037] (1) 将8.204g硝酸钙,25.17g无水氯化锰溶于200mL去离子水中,超声10min,使二者充分溶于水,得到溶液A;

[0038] (2) 将26.52g碳酸钠溶于200mL去离子水,超声10min,使之充分溶于水,得到溶液B;

[0039] (3) 在微混合器I中,以溶液A作为分散相,溶液B作为连续相,二者均以30mL/min的流速,通入微混合器I中流动混合,经过1s停留时间后得到混合溶液C;其中,微混合器I为以5微米的不锈钢烧结毡滤膜作为分散介质的膜分散微混合器;

[0040] (4) 将混合溶液C与乙醇在微混合器II内充分混合,其中乙醇流速为30mL/min,混合溶液C流量为溶液A与溶液B体积流量之和即60mL/min,充分混合得到浆料D;其中,微混合器II为普通三通微混合器;

[0041] (5) 将浆料D进行离心分离和干燥处理,其中离心转速为4400转/分,离心时间为10分钟,分别用去离子水洗涤3次,乙醇洗涤1次,收集得到固体,置于80℃真空干燥箱内干燥12小时,得到钙锰碳酸盐复合材料2。

[0042] 实施例3

[0043] 按照附图1所示流程图制备钙锰碳酸盐复合材料:

[0044] (1) 将23.52g二水氯化钙,7.158g硝酸锰溶于200mL去离子水中,超声10min,使二者充分溶于水,得到溶液A;

[0045] (2) 将29.02g碳酸钾溶于200mL去离子水,超声10min,使之充分溶于水,得到溶液B;

[0046] (3) 在微混合器I中,以溶液A作为分散相,溶液B作为连续相,二者均以30mL/min的流速,通入微混合器I中流动混合,经过120s停留时间后得到混合溶液C;其中,微混合器I为以5微米的不锈钢烧结毡滤膜作为分散介质的膜分散微混合器;

[0047] (4) 将混合溶液C与乙醇在微混合器II内进行混合,其中乙醇流速为120mL/min,混合溶液C流量为溶液A与溶液B体积流量之和即60mL/min,充分混合得到浆料D;其中,微混合器II为普通三通微混合器;

[0048] (5) 将浆料D进行离心分离和干燥处理,其中离心转速为4400转/分,离心时间为10分钟,分别用去离子水洗涤3次,乙醇洗涤1次,收集得到固体,置于80℃真空干燥箱内干燥12小时,得到钙锰碳酸盐复合材料3。

[0049] 实施例1、2、3制备钙锰碳酸复合材料的制备方法中参数汇总见表1；

[0050] 表1

[0051]	实施例1	实施例2	实施例3
锰盐	一水硫酸锰	氯化锰	硝酸锰
钙盐	二水氯化钙	硝酸钙	二水氯化钙
碳酸盐	碳酸钠	碳酸钠	碳酸钾
溶液A中钙离子摩尔浓度 (mol/L)	0.02	0.25	0.8
溶液A中锰离子摩尔浓度 (mol/L)	0.08	1.0	0.2
溶液B中碳酸根摩尔浓度 (mol/L)	0.1	1.25	1.05
停留时间 (s)	10	1	120
乙醇流量与溶液A、B流量和之比	1:1	1:2	1:0.5

[0052] 对实施例1、2、3制备钙锰碳酸复合材料1、2、3分别进行ICP测试,检测材料中Ca、Mn含量,测试结果如表2所示:

[0053] 表2

[0054]	实施例1	实施例2	实施例3
钙元素摩尔分数 (%)	9.2	27.1	68.8
锰元素摩尔分数 (%)	90.8	72.9	31.2

[0055] 实施例4

[0056] 高稳定性钙锰碳酸盐复合材料的电化学性能表征:

[0057] 将实施例1中制备得到的钙锰碳酸盐复合材料1、乙炔黑和聚偏氟乙烯以质量比70:20:10混合成浆料,均匀涂覆在集流体铜箔上得到负极片。以金属锂片作为正极,Celgard 2400作为隔膜,1mol/L LiPF₆ (溶剂碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸甲基乙基酯体积比为1:1:1的,添加剂为10wt%的氟代碳酸乙烯酯)作为电解液,在氩气保护的手套箱中组装成半电池。将上述装配的电池在LAND CT 2001A充放电测试仪上进行恒流充放电测试,充放电电流为1038mA g⁻¹,充放电区间为0.01V~3V,得到如附图4所示充放电曲线。

[0058] 从图4可以看出,以实施例1制备得到的钙锰碳酸盐复合材料作为锂电池负极活性物质制备的锂电池,在10000次循环后,放电容量仍稳定在780mAh/g左右,解决了现有技术中锰酸盐作为锂离子电池负极材料,在充放电过程中因体积变大导致的放电容量衰退严重的问题,这是因为钙锰碳酸盐复合材料作为锂电池负极活性物质时,碳酸钙可以作为电化学惰性骨架结构,一定程度上缓解碳酸锰材料在充放电过程中体积变化带来的应力,且材料中钙、锰元素分布均匀使得材料的机械应力被更好的分散,碳酸锰材料的循环稳定性得到有效提高。

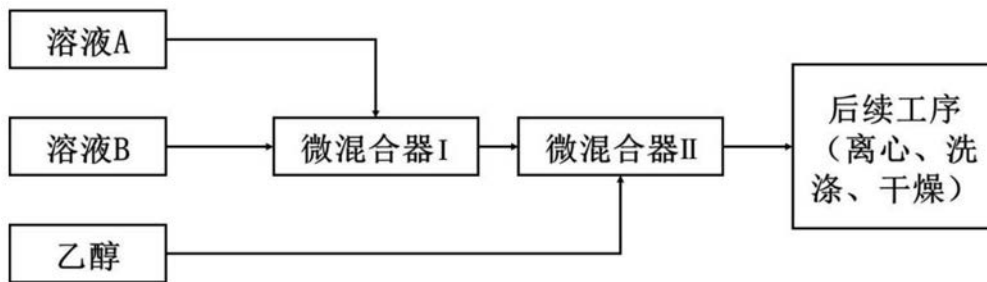


图1

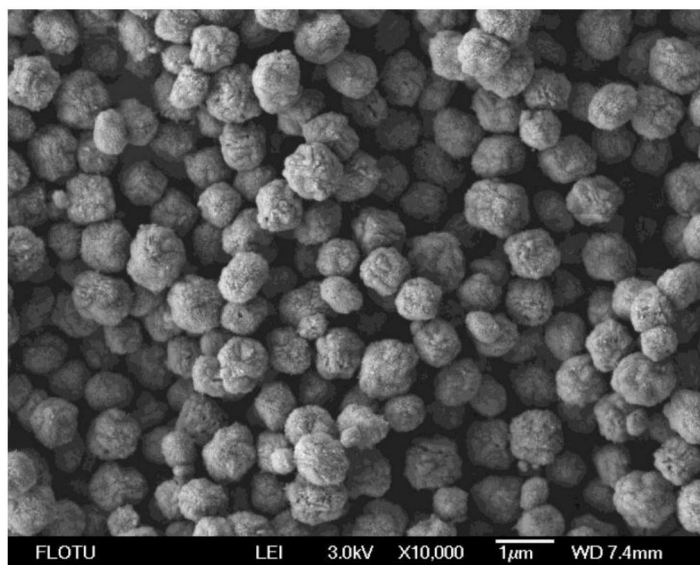
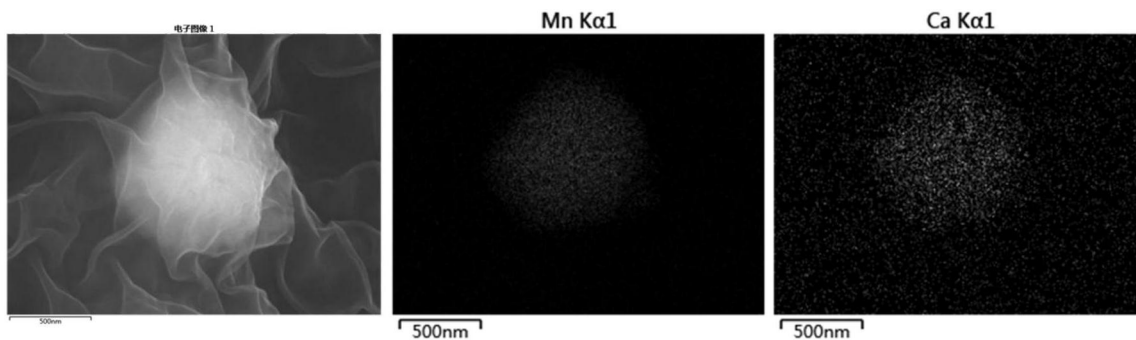


图2



3-a

3-b

3-c

图3

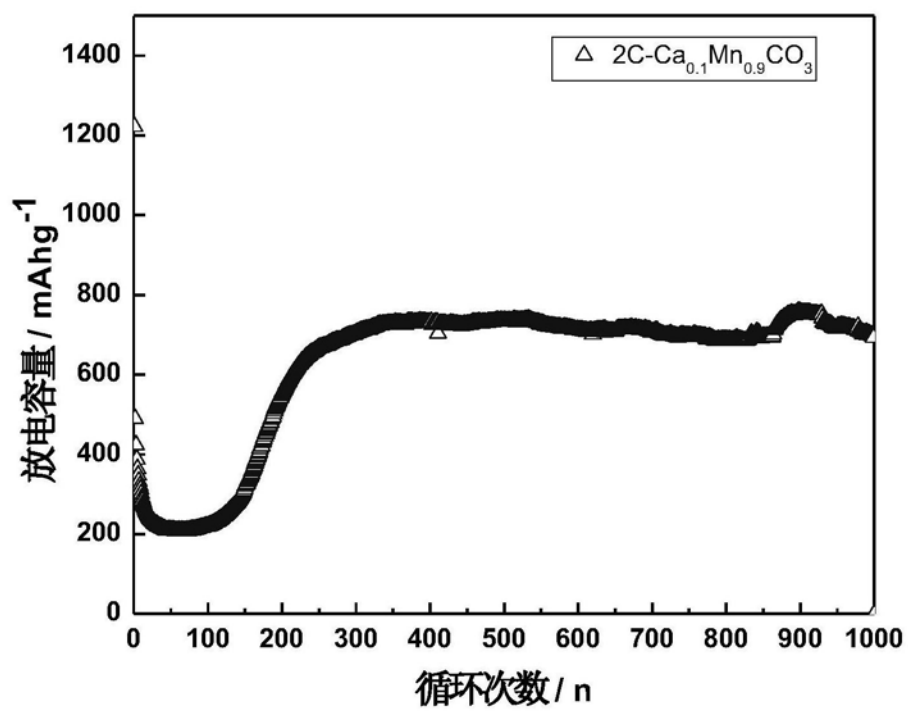


图4