(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102403505 A
(43)申请公布日 2012.04.04

(21)申请号 201110420783.5

(22)申请日 2011.12.15

(71)申请人 山东大学
地址 250100 山东省济南市历城区山大南路27号

(72)发明人 徐立强 李寿丽 陈婷婷

(74)专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219
代理人 赵龙群

(51)Int.Cl.
H01M 4/58(2010.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54)发明名称

锂离子电池正极材料原位碳包覆硼酸锰锂复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，是将锂源、锰源、硼源和碳源按比例在分散溶剂中研磨混合均匀，烘干浆料得粉体，于管式炉中将粉体煅烧得到六方或单斜相的硼酸锰锂与碳的复合材料。将所得产品制备成锂离子电池极片组装成电池，所得电池材料有较高的放电容量和良好的循环稳定性。本发明采用的固相方法，操作简单耗能少，可批量生产，易于实现工业化。

CN 102403505 A

1. 一种锂离子电池正极材料原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将锂源、锰源、硼源和碳源按 Li ：Mn ：B ：碳源 = (0.9 ～ 1.05) ：1 ：1 ：(0.05 ～ 1) 的摩尔比混合，加入适量分散用溶剂，在 10 ～ 40℃下研磨混合均匀，烘干浆料，得干粉；

(2) 将上述干粉置于管式炉中，于惰性气氛下煅烧，管式炉的升温速率为 2 ～ 10℃ / min，煅烧温度为 500 ～ 750℃，煅烧时间为 13 ～ 18h，所得粉体即是硼酸锰锂与碳的复合材料；

上述步骤 (1) 中，所述锂源选自氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、草酸锂、偏硼酸锂之一或组合；

所述锰源选自碳酸锰、草酸锰、醋酸锰、二氧化锰、氧化锰之一或组合；

所述硼源选自氧化硼，硼酸，偏硼酸锂，硼酸铵之一或组合；

所述碳源选自抗坏血酸、己二酸、柠檬酸、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、淀粉、糊精、聚乙二醇之一或组合。

2. 如权利要求 1 所述的原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中分散用溶剂选自醇、脂、水或烷烃。

3. 如权利要求 1 所述的原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中分散用溶剂为乙醇或丙酮。

4. 如权利要求 1 所述的原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中，研磨采用球磨方式，球磨时间为 0.5 ～ 6h。

5. 如权利要求 1 所述的原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，其特征在于步骤 (2) 中，惰性气氛为氩气。

6. 如权利要求 1 所述的原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，其特征在于步骤 (2) 中，采用两段式煅烧：先以 8 ～ 10℃ /min 的升温速率升温至 250 ～ 300℃进行 3 ～ 6h 的预煅烧得前驱物，将前驱物研磨后再煅烧，以 8 ～ 10℃ /min 升温速率升温至 500-750℃煅烧 10 ～ 12h。

7. 如权利要求 1 所述的原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，其特征在于煅烧温度 500 ～ 600℃所得粉体为单斜相硼酸锰锂与碳复合材料，煅烧温度 650 ～ 750℃所得粉体为六方相硼酸锰锂与碳复合材料。

8. 如权利要求 1 所述的原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中，锂源、锰源、硼源和碳源的摩尔比为 Li ：Mn ：B ：碳源 = (1 ～ 1.05) ：1 ：1 ：(0.5 ～ 0.06)。

锂离子电池正极材料原位碳包覆硼酸锰锂复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高性能锂离子电池正极材料碳包覆的六方、单斜相硼酸锰锂复合材料的制备方法，属于锂离子电池技术领域。

背景技术

[0002] 目前已商业化的锂离子电池正极材料有 $LiCoO_2$，$LiMn_2O_4$，$LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$，$LiFePO_4$ 等。随着人们对锂离子电池高性能，高稳定性，高能量密度的需求以及考虑到资源有限及环保的重要性，近期 $LiMnBO_3$ 备受关注，由于硼的原子量轻，地壳中储量丰富，与磷相比有较低的电负性，环境友好性等，都说明了硼基化合物是很好的锂离子电池正极材料的替代品。Legagneur 首次报道了含硼化合物 ($LiMBO_3$，M = Fe，Mn，& Co) 可以用作锂离子电池材料 (Solid State Ionics，2001，139，37-46)。BO_3(58.8) 较 PO_4(95) 轻，因此 $LiMBO_3$ 理论比容量较高。其中 $LiMnBO_3$ 的理论比容量 (222mAh/g) 比 $LiFeBO_3$(220mAh/g) 和 $LiFePO_4$(170mAh/g) 的都高，$LiMnBO_3$ 有较高的开路电压 (m-$LiMnBO_3$ 3.7V，h-$LiMnBO_3$4.1V)，因此其能量密度 (m-$LiMnBO_3$ 822wh/Kg，h-$LiMnBO_3$ 912wh/Kg) 也高于 $LiFeBO_3$(660wh/Kg) 和 $LiFePO_4$(595wh/Kg)。此外，良好的电导率是电极材料具有优良性能的必要条件，$LiMnBO_3$ 的电导率比 $LiFeBO_3$ 高 2 ～ 3 个数量级，比 $LiFePO_4$ 的电导率高近 5 个数量级 (参见 Nat.Mater，2007，6，749-753)，$LiMnBO_3$ 在导电性方面表现出明显的优势。

[0003] 但是到目前为止，不同物相且具高性能的 $LiMnBO_3$ 的制备方法鲜有报道。由于与硼酸铁锂不同之处在于硼酸锰锂有两种物相 - 六方和单斜相，这两种物相的硼酸锰锂均可以作为锂离子电池正极材料。但是硼酸锰锂的性能对于合成工艺非常敏感 (参见 M.He. 等人，Solid State Chem.2002，16，187-192.)，实际应用时硼酸锰锂目前所达到的放电比容量还不理想，原因是多方面的，除了与制备工艺有关，还与硼酸锰锂自身的一些特点有关，例如硼酸锰锂易氧化，循环稳定性较差。

发明内容

[0004] 为了克服现有锂离子电池正极材料方面的不足，本发明提供一种锂离子电池正极材料原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料及其制备方法，通过碳包覆进一步提高硼酸锰锂的导电性，有效地提高了放电容量。

[0005] 本发明的技术方案如下：

[0006] 一种锂离子电池正极材料原位碳包覆硼酸锰锂碳复合材料的制备方法，包括如下步骤：

[0007] (1) 将锂源、锰源、硼源和碳源，按 Li ：Mn ：B ：碳源 = (0.9 ～ 1.05) ：1 ：1 ：(0.05 ～ 1) 的摩尔比混合，加入适量分散用溶剂，在 10 ～ 40℃下研磨混合均匀，烘干浆料，得干粉。

[0008] (2) 将上述干粉置于管式炉中，于惰性气氛下煅烧，管式炉的升温速率为 2 ～

10℃ /min，煅烧温度为 500 ～ 750℃，煅烧时间为 13 ～ 18h，所得粉体即是硼酸锰锂与碳的复合材料。

[0009] 上述步骤 (1) 中，所述锂源选自氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、草酸锂、偏硼酸锂之一或组合；

[0010] 所述锰源选自碳酸锰、草酸锰、醋酸锰、二氧化锰、氧化锰之一或组合；

[0011] 所述硼源选自氧化硼，硼酸，偏硼酸锂，硼酸铵之一或组合；

[0012] 所述碳源选自抗坏血酸、己二酸、柠檬酸、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、淀粉、糊精、聚乙二醇之一或组合。

[0013] 步骤 (1) 中分散用溶剂选自醇、脂、水或烷烃，优选溶剂为乙醇或丙酮。

[0014] 上述步骤 (1) 中，优选的，研磨采用球磨方式，球磨时间为 0.5 ～ 6h。

[0015] 上述步骤 (2) 中，优选的，惰性气氛为氩气。

[0016] 进一步优选的，步骤 (2) 中，采用两段式煅烧：先以 8 ～ 10℃ /min 的升温速率升温至 250 ～ 300℃进行 3 ～ 6h 的预煅烧得前驱物，将前驱物研磨后再煅烧，以 8 ～ 10℃ /min 升温速率升温至 500-750℃煅烧 10 ～ 12h。最优选升温速率是 10℃ /min。

[0017] 根据本发明优选的，煅烧温度 500 ～ 600℃所得粉体为单斜相硼酸锰锂与碳复合材料 (m-$LiMnBO_3$@C)，煅烧温度 650 ～ 750℃所得粉体为六方相硼酸锰锂与碳复合材料 (h-$LiMnBO_3$@C)。在 600 ～ 650℃之间的煅烧温度时所得粉体为含少量 MnO 的单斜相硼酸锰锂与碳复合材料。MnO 的存在能增强材料的导电性。

[0018] 本发明发现随着碳包覆量的增加，含碳硼酸锰锂复合材料的性能是先升高后降低，增加含碳量时，材料的导电性增加，但是过多的含碳量会导致材料的振实密度降低和活性物质质量减少。本发明进一步优选的，步骤 (1) 中，锂源、锰源、硼源和碳源的摩尔比为 Li ：Mn ：B ：碳源＝ (1 ～ 1.05) ：1 ：1 ：(0.5 ～ 0.6)。最优选摩尔比为 Li ：Mn ：B ：碳源＝ 1 ：1 ：1 ：0.6。

[0019] 本发明的技术特点在于：

[0020] 1、采用添加碳源主要起到两种作用，一部分碳包覆在锂源、锰源、硼源合成的硼酸锰锂外形成复合物，从而避免硼酸锰锂材料的氧化。另一部分碳元素掺杂在复合材料体系中充当导电剂，使材料的导电性增强，从而提高材料的导电性能；

[0021] 2、采用简单的固相法，利用温度对物相的影响，可分别制备出六方相硼酸锰锂及单斜相硼酸锰锂，并通过原位碳包覆，分别制备出相应的碳包覆硼酸锰锂的复合材料并通过调整碳包覆量实现其高性能化，所得电池材料有较高的放电容量和良好的循环稳定性。

[0022] 3、六方相硼酸锰锂的开路电压 (4.1V) 较单斜相硼酸锰锂 (3.7V) 的高，因此六方相硼酸锰锂比单斜相硼酸锰锂具有更高的能量密度，但单斜相硼酸锰锂的适用电压范围更适宜 (2.0-4.5V)。本发明制备的碳包覆六方相硼酸锰锂、单斜相硼酸锰锂的复合材料均可做成锂离子电池正极材料极片并与锂片组装成电池，有较好的循环性能和放电容量。

[0023] 本发明的优点：a、本发明易于实施，反应原料的纯度对最终产物的形成及性能没有明显影响，所用原料对纯度没有特殊要求，如反应原料可以是工业纯、化学纯或分析纯，生产成本低；b、有效的控制了硼酸锰锂的两种物相的合成；c、本发明方法工艺简单耗能少，仅在相对较低温度下经管式炉中分温度段煅烧即可得到最终产品，产物不需后处理；成本低，适于工业上规模生产；d、反应过程环保安全，无有毒有害物质产生。

附图说明

[0024] 图 1 是实施例 1 制备的产品 h-$LiMnBO_3$@C 的 XRD 衍射图。

[0025] 图 2 是实施例 2 制备的产品 m-$LiMnBO_3$@C 的 XRD 衍射图。

[0026] 图 3 是图 1 和图 2 所得 h-$LiMnBO_3$@C 和 m-$LiMnBO_3$@C 的 XRD 对比图。

[0027] 图 4(d) 是实施例 3 制备的产品 h-$LiMnBO_3$@C 的 XRD 衍射图 ;图 4(c) 是实施例 4 制备的产品 m-$LiMnBO_3$@C 的 XRD 衍射图。

[0028] 图 5 是实施例 1 制备的产品 h-$LiMnBO_3$@C 的 TEM 照片。

[0029] 图 6 是实施例 1 制备的产品 h-$LiMnBO_3$@C 的锂离子电池循环性能图。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例进一步阐述本发明。这些实例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明所阐述的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0031] 术语说明 :

[0032] $LiMnBO_3$@C,是指碳包覆的硼酸锰锂复合材料。

[0033] h-$LiMnBO_3$@C,是指碳包覆的六方相硼酸锰锂复合材料。

[0034] m-$LiMnBO_3$@C,是指碳包覆的单斜相硼酸锰锂复合材料。

[0035] 实施例 1、六方相硼酸锰锂与碳的复合材料 (h-$LiMnBO_3$@C) 的制备

[0036] 将氢氧化锂 0.4413g,碳酸锰 1.1498g,硼酸 0.6190g 加入 0.3mol/L 的抗坏血酸的乙醇溶液中 (Li ∶ Mn ∶ B ∶碳源 = 1.05 ∶ 1 ∶ 1 ∶ 0.6),球磨 6h,将上述浆料置于 80℃烘箱中烘干得粉体,在氩气保护气氛下,以 10℃ /min 的升温速率升温至 300℃进行 5h 的预煅烧,得前驱物 ;将前驱物研磨,再以同样的升温速率 10℃ /min 升温至 700 ～ 750℃煅烧 10h(在此过程中需通氩气保护)。自然降至室温后,所得样品为六方相硼酸锰锂和碳的复合材料 (h-$LiMnBO_3$@C),产品 XRD 衍射图如图 1 所示。可作为锂离子电池正极活性材料。

[0037] 实施例 2、单斜相硼酸锰锂与碳的复合材料 (m-$LiMnBO_3$@C) 的制备

[0038] 将碳酸锂 0.7389g, 碳酸锰 2.2990g, 硼酸 1.2365g 和柠檬酸 0.2414g(Li ∶ Mn ∶ B ∶碳源 = 1 ∶ 1 ∶ 1 ∶ 0.05 的摩尔比) 加入球磨罐中,加入 20ml 的丙酮后研磨 6h,将上述浆料于 60℃下干燥得粉体,在氩气气氛下,以 10℃ /min 的升温速率升温至 250℃进行 3h 的预煅烧,将前驱物研磨,再以同样的升温速率 10℃ /min 升温至 500℃煅烧 10h(在此过程中需通氩气保护)。自然降至室温后,所得样品为单斜相硼酸锰锂和碳的复合材料 (m-$LiMnBO_3$@C),产品 XRD 衍射图如图 2 所示。可作为锂离子电池正极活性材料。

[0039] 实施例 3、六方相硼酸锰锂与碳的复合材料 (h-$LiMnBO_3$@C) 的制备

[0040] 将碳酸锂 0.3696g,碳酸锰 1.1495g,硼酸 0.6183g,加入球磨罐中,再加入柠檬酸 0.1207g(Li ∶ Mn ∶ B ∶碳源 = 1 ∶ 1 ∶ 1 ∶ 0.05),丙酮用作分散剂,球磨 5h,将上述浆料于 60℃下干燥得粉体,在氩气气氛下,以 10℃ /min 的升温速率升温至 250℃进行 3h 的预煅烧,将前驱物研磨,再以同样的升温速率 10℃ /min 升温至 750℃煅烧 15h(在此过程中需通氩气保护)。自然降至室温后,所得样品为六方相硼酸锰锂和碳的复合材料 (h-$LiMnBO_3$@

C)，产品 XRD 衍射图如图 4(d) 所示。可作为锂离子电池正极活性材料。

[0041] 实施例 4、单斜相硼酸锰锂与碳的复合材料 (m-$LiMnBO_3$@C) 的制备

[0042] 将氢氧化锂 0.4198g，碳酸锰 1.1496g，硼酸 0.6180g 加入含抗坏血酸 0.8811g 的乙醇（分散溶剂）溶液中 (Li ： Mn ： B ：碳源＝ 1 ： 1 ： 1 ： 0.5)，球磨 6h，将上述浆料置于 80℃烘箱中烘干得粉体，在氩气氛围下，以 10℃ /min 的升温速率升温至 300℃进行 5h 的预煅烧，将前驱物研磨，再以同样的升温速率 10℃ /min 升温至 640℃煅烧 10h（在此过程中需通氩气保护）。自然降至室温后，所得样品为单斜相硼酸锰锂和碳的复合材料 (m-$LiMnBO_3$@C)，产品 XRD 衍射图如图 4(c) 所示。可作为锂离子电池正极活性材料。图 4(c) 中标注★表明材料里含有 MnO，MnO 的存在能增强材料的导电性。实施例 4 与实施例 2 的实验条件相比，实施例 4 中 640℃对于制备单斜相的硼酸锰锂温度稍高，因此有 MnO 生成。

[0043] 以上实施例 1-4 的产品性能测试实验及数据如下。

[0044] 实验例 ：产品性能测试

[0045] 本发明的产品用作锂离子电池正极材料，采用涂布法制备电极，将原料（分别用实施例 1-4 的产品）按质量比 $LiMnBO_3$@C ：乙炔黑：聚偏二氟乙烯 (PVDF) ＝ 70 ： 20 ： 10 的比例混合，以 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂，制成正极浆料，涂在 12mm 的铝箔上，经充分干燥压片后得到正极片。电池负极片用锂片。在惰性气体保护的手套箱中，以 1mol/L 的 LiPF6/EC/DMC/DEC(1 ： 1 ： 1) 为电解液，Celgerd 2300 为隔膜，组装成 2320 型扣式电池。

[0046] 术语说明 ：1mol/L 的 LiPF6/EC/DMC/DEC(1 ： 1 ： 1) 是指六氟磷酸锂溶解在碳酸乙烯酯 / 碳酸二甲酯 / 碳酸二乙酯体积比为 1 ： 1 ： 1 的混合溶液中，六氟磷酸锂浓度 1mol/L。

[0047] 测试仪器 ：Land 电池测试系统 (CT 2001A) ；JEM-1011 透射电镜，Bruker D8-X 射线衍射仪。

[0048] 测试结果

[0049] 在 Land 电池测试系统上进行电池充放电性能测试，充放电条件 ：电压范围 1.25 ～ 4.8V，电流密度为 10mA/g ；实施例 1 的产品的电池的循环性能曲线（如图 6 所示）显示 ：初始放电容量达到 182.9mAh/g，经 16 圈循环后尚可达到 105.4mAh/g。

[0050] 将实施例 1-4 的产品以及对比例产品的测试性能列在表 1 中。

[0051] 表 1

[0052]

	首次放电比容量	放电比容量/循环圈数
实施例 1	182.9 mAh/g	105.4 mAh/g/16
实施例 2	93.8 mAh/g	88.1 mAh/g/15
实施例 3	113 mAh/g	94.0 mAh/g /20
实施例 4	183.5 mAh/g	152.0 mAh/g/6
对比例	82.5 mAh/g	74.7 mAh/g/ 25

[0053] 注 ：对比例是现有的无碳包覆的 $LiMnBO_3$ 材料，见文献侯兴梅等，电源技术，2008，Vol 32，No.9p611-613。

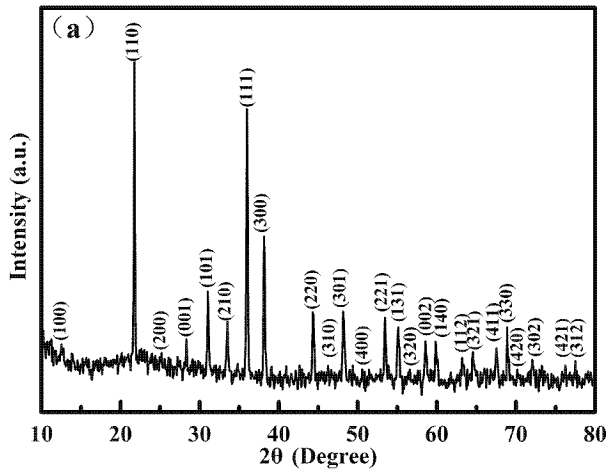

(a)
Intensity (a.u.)
2θ (Degree)
10
20
30
40
50
60
70
80
(100)
(110)
(200)
(001)
(101)
(210)
(111)
(300)
(220)
(310)
(301)
(400)
(221)
(131)
(320)
(002)
(140)
(112)
(321)
(411)
(330)
(420)
(302)
(421)
(312)

图 1

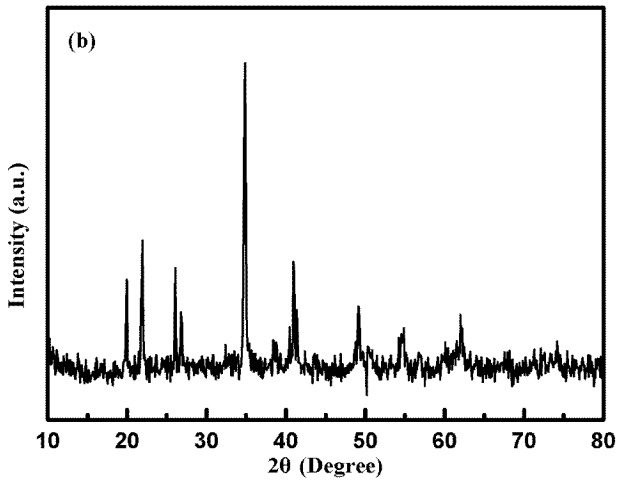

(b)
Intensity (a.u.)
2θ (Degree)
10
20
30
40
50
60
70
80

图 2

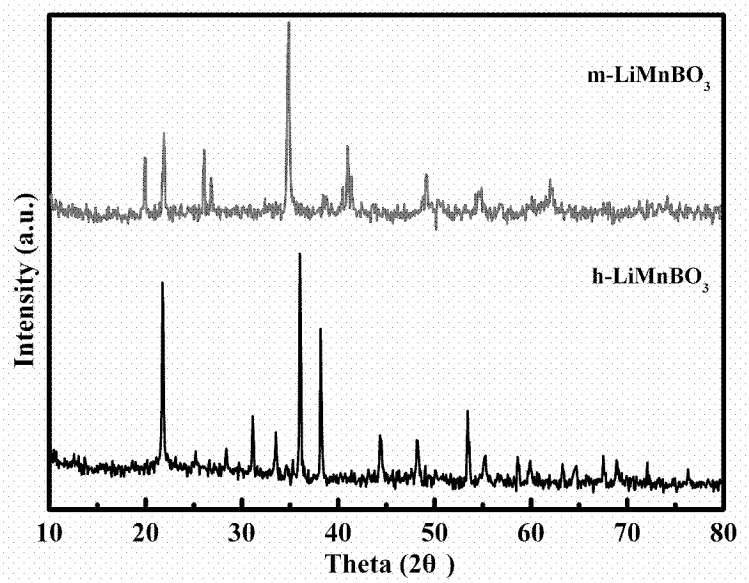

m-LiMnBO3
h-LiMnBO3
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Theta (2θ)

图 3

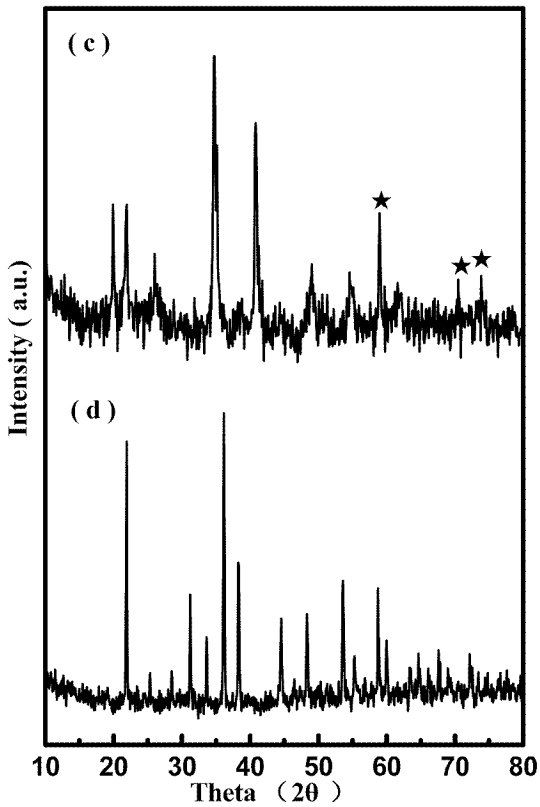

(c)
(d)
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Theta （2θ ）

图 4

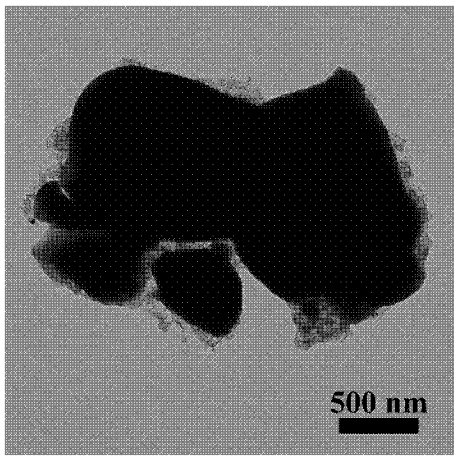

500 nm

图 5

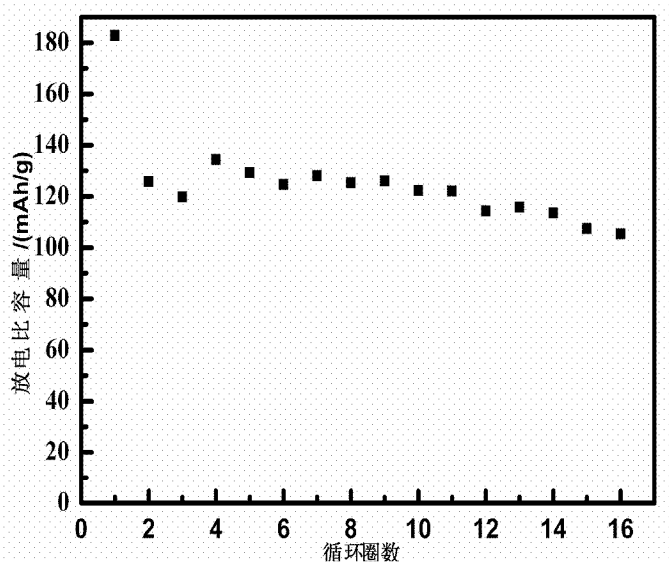

放电比容量/(mAh/g)
循环圈数
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
0
2
4
6
8
10
12
14
16

图 6