



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106972171 B

(45)授权公告日 2020.06.30

(21)申请号 201710317113.8

H01M 4/485(2010.01)

(22)申请日 2017.05.08

H01M 4/1391(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 106972171 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2017.07.21

CN 105161711 A, 2015.12.16,

(73)专利权人 国家纳米科学中心

审查员 何璧

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条
11号

(72)发明人 褚卫国 谭兴华 张娟 王汉夫

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

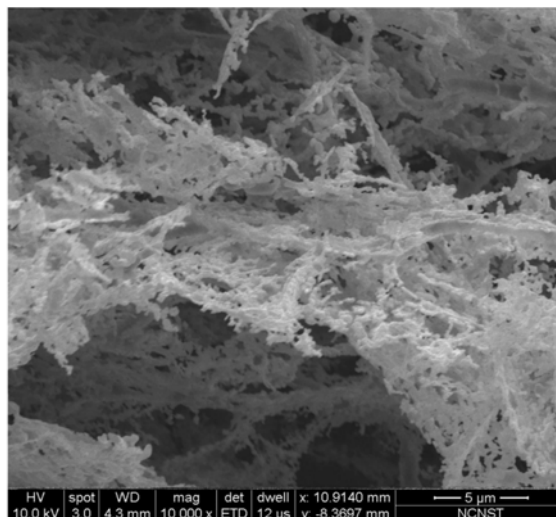
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

一种三维网络结构材料、制备方法及其用途

(57)摘要

本发明涉及一种三维网络结构材料、制备方法及其用途,本发明的方法包括:1)将金属离子源物质和碳源物质混合,得前驱体;2)对前驱体进行烧结,烧结过程中碳源物质被氧化去除,得到由尺寸均一、形状规则、纯度高且结晶性好的金属化合物颗粒组装而成的三维网络结构材料。本发明进一步选用制备正极活性材料的原料作为金属离子源物质,通过与碳源物质直接混合烧结的简单方法,得到放电容量高、倍率和循环性能好的正极材料,采用三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料作为正极材料制成的电池在1C倍率下的初次放电容量达115mAh/g;在10C倍率下的初次放电容量达108mAh/g;以10C倍率进行充放电循环1000周的容量保持率为90%。



1. 一种三维网络结构材料,其特征在于,所述三维网络结构材料由金属化合物颗粒组装而成;所述金属化合物颗粒的粒径在 $0.2\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$;

所述三维网络结构材料采用以下方法进行制备,所述的制备方法包括以下步骤:

(1) 先将金属源物质中的每一种物质分别制成溶液,然后把得到的溶液混合,得到混合溶液,再与碳源物质混合,烘干,得到前驱体;

(2) 对步骤(1)得到的前驱体先在 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的第一温度下进行一次烧结 $3\sim 6\text{h}$,然后在 $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的第二温度下进行二次烧结 $5\sim 8\text{h}$,得到由金属化合物颗粒组装而成的三维网络结构材料;

以步骤(1)所述前驱体的总质量为100%计,所述碳源物质的质量百分含量为3%~12%,步骤(1)所述碳源物质为膨胀石墨。

2. 根据权利要求1所述的三维网络结构材料,其特征在于,所述金属化合物为电池活性材料。

3. 根据权利要求2所述的三维网络结构材料,其特征在于,所述金属化合物为锂离子电池正极活性材料或锂离子电池负极活性材料中的任意一种。

4. 根据权利要求2所述的三维网络结构材料,其特征在于,所述电池活性材料包括锰酸锂、钴掺杂锰酸锂、镍钴锰酸锂、钴酸锂、镍钴铝酸锂或镍锰酸锂中的任意1种或至少2种的组合。

5. 根据权利要求3所述的三维网络结构材料,其特征在于,所述电池活性材料为锰酸锂颗粒、钴掺杂锰酸锂颗粒、镍钴锰酸锂颗粒、钴酸锂颗粒、镍钴铝酸锂颗粒或镍锰酸锂颗粒中的任意1种。

6. 如权利要求1-5任一项所述的三维网络结构材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将金属离子源物质和碳源物质混合,得到前驱体;

(2) 对步骤(1)得到的前驱体进行烧结,得到由金属化合物颗粒组装而成的三维网络结构材料;

以步骤(1)所述前驱体的总质量为100%计,所述碳源物质的质量百分含量为3%~12%,步骤(1)所述碳源物质为膨胀石墨;

步骤(1)所述混合的方式为:先将金属离子源物质,配制成溶液,然后与碳源物质混合,烘干,得到前驱体;

若金属离子源物质的种类在两种以上,则将金属源物质中的每一种物质分别制成溶液,然后把得到的溶液混合,得到混合溶液,再与碳源物质混合,烘干,得到前驱体;

步骤(2)所述烧结为:先在 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的第一温度下进行一次烧结 $3\sim 6\text{h}$,然后在 $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的第二温度下进行二次烧结 $5\sim 8\text{h}$ 。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述金属离子源物质包括锰源、锂源、钴源、铝源和镍源中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述金属离子源物质为以下几种组合中的任意1种:锰源和锂源的组合,钴源、锰源和锂源的组合,镍源、钴源、锰源和锂源的组合,钴源和锂源的组合,镍源、钴源、铝源和锂源的组合,或镍源、锰源和锂源的组合。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述锰源为溴化锰、碳酸锰、氯化锰、氧化

锰、硝酸锰、草酸锰、硫酸锰或醋酸锰中的任意1种或至少2种的组合。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述锰源为硝酸锰和/或醋酸锰。

11. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂、氧化锂、草酸锂、乙酸锂或硝酸锂中的任意1种或至少2种的组合。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述锂源为硝酸锂和/或乙酸锂。

13. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述钴源为碳酸钴、氯化钴、氧化钴、硝酸钴、草酸钴或硫酸钴中的任意1种或至少2种的组合。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述钴源为硝酸钴和/或硫酸钴。

15. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述铝源为氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、硅酸铝、硫化铝或醋酸铝中的任意1种或至少2种的组合。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述铝源为硝酸铝和/或乙酸铝。

17. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述镍源为氯化镍、硫酸镍、硝酸镍、醋酸镍或氧化镍中的任意1种或至少2种的组合。

18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,所述镍源为硝酸镍和/或乙酸镍。

19. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,以步骤(1)所述前驱体的总质量为100%计,所述碳源物质的质量百分含量为6%。

20. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,当步骤(1)所述金属离子源包括锂源时,步骤(1)所述前驱体中,锂元素和碳元素的质量比为(0.01~0.5):1。

21. 根据权利要求20所述的方法,其特征在于,当步骤(1)所述金属离子源包括锂源时,步骤(1)所述前驱体中,锂元素和碳元素的质量比为0.37:1。

22. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述混合方式中,所述烘干的温度为40~150℃。

23. 根据权利要求22所述的方法,其特征在于,所述混合方式中,所述烘干的温度为80℃。

24. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述混合方式中,所述烘干分两步进行:先在40~70℃烘干3~4h,再在80~115℃烘干1~3h。

25. 根据权利要求24所述的方法,其特征在于,所述混合方式中,所述烘干分两步进行:先在65℃烘干4h,再在80℃烘干1h。

26. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述一次烧结的时间为4h。

27. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述二次烧结的时间为8h。

28. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述一次烧结和二次烧结均在马弗炉中进行。

29. 一种电极,其特征在于,所述电极包含权利要求1-5任一项所述的三维网络结构材料作为电极活性材料。

30. 根据权利要求29所述的电极,其特征在于,所述电极为正极或负极中的任意一种。

31. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含权利要求29所述的电极。

一种三维网络结构材料、制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种三维网络结构材料、制备方法及其用途,尤其涉及一种采用碳源物质与金属离子源物质直接混合烧结法制备三维网络结构材料的方法,制备得到的三维网络结构材料及其在锂离子电池的用途。

背景技术

[0002] 随着能源消耗的迅速增长以及煤、石油和天然气等化石燃料的不断减少及其在使用过程中所引发的严重环境污染,寻找可代替化石燃料的新型清洁能源越来越迫切。近年来,随着新能源技术的发展,混合动力汽车(HEV)、纯电动汽车(PEV)、燃料电池汽车(FCEV)等大势兴起。对于电动汽车而言,最关键部分是电池。其中,锂离子电池以工作电压高、能量密度高、循环寿命长、自放电低、无记忆效应、无污染、安全性能好等独特的优势,经过短短十几年的迅速发展,正逐步取代传统的铅酸电池、镍镉、镍氢电池,逐渐成为动力电池发展的主流。目前,制约锂离子电池发展的关键性因素就是电池正极材料的性能。因此,锂离子电池所取得重大进展都与正极材料研究取得突破息息相关。

[0003] 现有技术大规模生产锂电正极材料,所采用的方法通常为固相烧结法。这一方法的优势在于工艺简单、成本相对较低。但工业上采用这种方法所生产的锂电材料,其循环性能和倍率性能还不能满足市场对高性能正极材料的要求,使其在市场上的应用受限。

[0004] 目前合成锂电正极的方法还包括溶胶凝胶法、水热法、燃烧法等方法。采用这些方法所合成的锂电材料,其性能相对较好。然而又由于这些方法存在工艺复杂、成本高等问题,使这些方法不适于工业大规模生产。同时,构成材料的颗粒尺寸和组成形式对正极材料的性能也有显著影响。目前虽然有关于三维网络正极材料的研究,但是得到的三维网络正极材料中往往包含除正极活性组分以外的其他载体成分,降低了性能,这在一定程度上限制了其在电池领域的应用。

[0005] 因此,探索低成本、高效并易于大规模生产具有三维网络状结构的纯相材料的合成方法十分急迫。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种三维网络结构材料、制备方法及其用途。本发明的三维网络结构材料由单个金属化合物颗粒组装而成,金属化合物颗粒尺寸均一、形状规则、纯度高且结晶性好,这种独特的结构有利于增强金属化合物颗粒之间的相互作用以及每个金属化合物颗粒与其他物质的接触性,另外形成的网络状结构能释放和松弛在循环过程中的应力,上述优良的性能有利于其在催化剂和电池材料领域的应用。

[0007] 第一方面,本发明提供一种三维网络结构材料,所述三维网络结构材料由金属化合物颗粒组装而成,即单个金属化合物的小颗粒组装而形成三维网络结构材料。

[0008] 本发明中,三维网络结构材料中的金属化合物颗粒尺寸均一、形状规则、纯度高且结晶性高。

[0009] 本发明中,对金属化合物颗粒的种类不作限定,本领域技术人员可以改变金属离子源物质的种类以制备相应种类金属化合物颗粒。

[0010] 作为本发明所述三维网络结构材料的优选技术方案,所述金属化合物为电池活性材料,则三维网络结构材料由电池活性材料组装而成。该优选技术方案中,电池活性材料的单个小颗粒组装而成的三维网络结构适合用作电池的电极的活性物质(比如电池正极的活性物质,或电池负极的活性物质),原因有以下两方面,一方面,电池活性材料的单个小颗粒由于离子传输距离短,表现出良好的离子导电性,同时较小的电池活性材料的颗粒能提高电子导电性;另一方面,形成的网络状结构保证了每个颗粒都易于得到电解质液,形成导电网络易于提高导电性,并能释放和松弛在循环过程中的应力,因此显示出优异的电化学性能。

[0011] 本发明中,所述“电池活性材料”指本领域常用的金属化合物类的电池活性材料,可以是电池正极活性材料,比如锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂等;也可以是电池负极活性材料。

[0012] 优选地,所述金属化合物为锂离子电池正极活性材料或锂离子电池负极活性材料中的任意一种。

[0013] 优选地,所述电池活性材料包括锰酸锂、钴掺杂锰酸锂、镍钴锰酸锂、钴酸锂、镍钴铝酸锂或镍锰酸锂中的任意一种或至少2种的组合。

[0014] 优选地,所述电池活性材料为锰酸锂颗粒、钴掺杂锰酸锂颗粒、镍钴锰酸锂颗粒、钴酸锂颗粒、镍钴铝酸锂颗粒或镍锰酸锂颗粒中的任意1种,则三维网络结构材料由锰酸锂颗粒、钴掺杂锰酸锂颗粒、镍钴锰酸锂颗粒、钴酸锂颗粒、镍钴铝酸锂颗粒或镍锰酸锂颗粒中的任意1种组装而成。

[0015] 优选地,所述金属化合物颗粒的粒径在 $0.2\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$,例如为 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.36\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.55\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.65\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.75\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.85\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 等。

[0016] 第二方面,本发明提供如第一方面所述的三维网络结构材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0017] (1) 将金属离子源物质和碳源物质混合,得到前驱体;

[0018] (2) 对步骤(1)得到的前驱体进行烧结,碳源物质在烧结过程中被氧化去除,得到由金属化合物颗粒组装而成的三维网络结构材料。

[0019] 本发明中,碳源物质对金属化合物的合成具有促进作用,在高温烧结过程中,前驱体中的碳源物质发生氧化放热,使合成金属化合物的形核处受热更均匀,因而得到尺寸均一、形状规则且高结晶性的金属化合物颗粒;并且由于前驱体中金属离子均匀地吸附在碳源物质上,经过高温烧结,有效避免了合成的金属化合物颗粒过于团聚。

[0020] 优选地,所述金属离子源物质包括但不限于锰源、锂源、钴源、铝源和镍源中的任意一种或至少两种的组合。本领域技术人员可以根据要得到的产物三维网络结构材料中的金属化合物颗粒的种类对金属离子源的种类进行调整。

[0021] 更优选地,所述金属离子源物质为以下几种组合中的任意1种:锰源和锂源的组合,钴源、锰源和锂源的组合,镍源、钴源、锰源和锂源的组合,钴源和锂源的组合,镍源、钴源、铝源和锂源的组合,或镍源、锰源和锂源的组合。

[0022] 优选地,所述锰源为溴化锰、碳酸锰、氯化锰、氧化锰、硝酸锰、草酸锰、硫酸锰或醋酸锰中的任意1种或至少2种的组合,优选为硝酸锰和/或醋酸锰。所述锰源的组合典型但非限制性实例有:氧化锰和草酸锰的组合,碳酸锰、氯化锰和溴化锰的组合,碳酸锰和醋酸锰的组合,氯化锰和硫酸锰的组合等。

[0023] 本发明中,所述“硝酸锰和/或醋酸锰”指:可以是硝酸锰,也可以是醋酸锰,还可以是硝酸锰和醋酸锰的组合。

[0024] 优选地,所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂、氧化锂、草酸锂、乙酸锂或硝酸锂中的任意1种或至少2种的组合,优选为硝酸锂和/或乙酸锂。所述锂源的组合典型但非限制性实例有:碳酸锂和氧化锂的组合,草酸锂、乙酸锂和碳酸锂的组合,草酸锂、乙酸锂和氢氧化锂的组合,硝酸锂和氧化锂的组合等。

[0025] 本发明中,所述“硝酸锂和/或乙酸锂”指:可以是硝酸锂,也可以是乙酸锂,还可以是硝酸锂和乙酸锂的组合。

[0026] 优选地,所述钴源为碳酸钴、氯化钴、氧化钴、硝酸钴、草酸钴或硫酸钴中的任意1种或至少2种的组合,优选为硝酸钴和/或硫酸钴。所述钴源的组合典型但非限制性实例有:碳酸钴和氯化钴的组合,碳酸钴和硝酸钴的组合,碳酸钴、氧化钴和草酸钴的组合等。

[0027] 本发明中,所述“硝酸钴和/或硫酸钴”指:可以是硝酸钴,也可以是硫酸钴,还可以是硝酸钴和硫酸钴的组合。

[0028] 优选地,所述铝源为氯化铝、硫酸铝、硝酸铝、硅酸铝、硫化铝或醋酸铝中的任意1种或至少2种的组合,优选为硝酸铝和/或乙酸铝。所述铝源的组合典型但非限制性实例有:氯化铝和硫酸铝的组合,硫酸铝和硝酸铝的组合,硫酸铝和硫化铝的组合,硝酸铝、氯化铝和醋酸铝的组合等。

[0029] 本发明中,所述“硝酸铝和/或乙酸铝”指:可以是硝酸铝,也可以是乙酸铝,还可以是硝酸铝和乙酸铝的组合。

[0030] 优选地,所述镍源为氯化镍、硫酸镍、硝酸镍、醋酸镍或氧化镍中的任意1种或至少2种的组合,优选为硝酸镍和/或乙酸镍。所述镍源的组合典型但非限制性实例有:氯化镍和硫酸镍的组合,氯化镍和醋酸镍的组合,氯化镍、硝酸镍和氧化镍的组合等。

[0031] 本发明中,所述“硝酸镍和/或乙酸镍”指:可以是硝酸镍,也可以是乙酸镍,还可以是硝酸镍和乙酸镍的组合。

[0032] 优选地,步骤(1)所述碳源物质选自膨胀石墨、炭黑、碳纳米管或活性炭中的任意1种或至少2种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:膨胀石墨和炭黑的组合,碳纳米管和活性炭的组合,膨胀石墨、炭黑和活性炭的组合等。

[0033] 本发明中的碳源物质有以下两点作用:一是作为分散剂,用于均匀负载金属离子,使金属离子在反应中局部成核;二是作为可烧蚀模板剂,负载有金属离子的碳源物质经过步骤(2)的烧结步骤后,金属离子成核长大得到金属化合物颗粒,而碳源物质被烧蚀掉,从而得到由金属化合物颗粒组装而成的三维网络结构材料。

[0034] 本发明中,碳源物质并不限于上述列举的物质,任何能达到上述作用,并能够制备得到由金属化合物颗粒组装而成的三维网络结构材料的碳源也可用于本发明。

[0035] 优选地,所述炭黑为导电炭黑,优选包括但不限于乙炔黑、ECP600JD、super p li或KS-6中的任意1种或至少2种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:乙炔黑和super

pli的组合,ECP600JD和KS-6的组合,乙炔黑、ECP600JD和KS-6的组合等。

[0036] 优选地,步骤(1)所述碳源物质为膨胀石墨和/或乙炔黑,这两种碳源具有相对较高的比表面积,而且其结构中存在大量空隙能容纳大量前驱体,并且提供大量的反应位点,在烧掉碳模板后能产生三维结构。

[0037] 本发明中,所述“乙炔黑和/或膨胀石墨”指:可以是乙炔黑,也可以是膨胀石墨,还可以是乙炔黑和膨胀石墨的组合。

[0038] 优选地,以步骤(1)所述前驱体的总质量为100%计,所述碳源物质的质量百分含量为3%~50%,例如为3%、5%、6%、8%、10%、12%、15%、17.5%、18.5%、20%、22%、24%、27%、30%、32.5%、35%、40%、42%、43%、45%、46%、48%或50%等,优选为6%。

[0039] 优选地,当步骤(1)所述金属离子源包括锂源时,步骤(1)所述前驱体中,锂元素和碳元素的质量比为(0.01~0.5):1,典型但非限制性地可以为0.01:1、0.02:1、0.05:1、0.07:1、0.1:1、0.15:1、0.2:1、0.23:1、0.26:1、0.3:1、0.35:1、0.4:1、0.42:1、0.46:1或0.49:1等,优选为0.37:1。

[0040] 本发明中,步骤(1)所述金属离子源包括锂源的情况例如:锰源和锂源的组合,钴源、锰源和锂源的组合,镍源、钴源、锰源和锂源的组合,钴源和锂源的组合,镍源、钴源、铝源和锂源的组合,或镍源、锰源和锂源的组合等。

[0041] 作为本发明所述方法的优选技术方案,步骤(1)所述混合的方式为以下三种方式中的任意一种,其中,

[0042] 方式一为:先将金属离子源物质配制成溶液,然后与碳源物质混合,烘干,得到前驱体。该方式中,若金属离子源物质的种类在两种以上,则优选将金属源物质中的每一种物质分别制成溶液,然后把得到的溶液混合,再与碳源物质混合,烘干。

[0043] 方式二为:先将一部分金属源物质配制成溶液,然后与剩余的固态的金属源物质和碳源物质混合,烘干,得到前驱体。该方式中,一部分金属源物质的种类可以是1种或2种以上,当为2种以上时,优选将金属源物质中的每一种物质分别制成溶液,然后把得到的溶液混合,再与剩余的固态的金属源物质和碳源物质混合,烘干。

[0044] 方式三为:将金属离子源物质与碳源物质以固态形式混合,得到前驱体。

[0045] 优选地,方式一和方式二中,所述烘干的温度独立地为40~150℃,典型但非限制性地可以为45℃、50℃、60℃、65℃、72℃、89℃、97℃、110℃、125℃、135℃或145℃等,优选为80℃。

[0046] 优选地,方式一中,所述烘干分两步进行:先在40~70℃烘干3~4h,再在80~115℃烘干1~3h,优选先在65℃烘干4h,再在80℃烘干1h。

[0047] 优选地,方式二中,所述烘干分两步进行:先在40~70℃烘干3~4h,再在80~115℃烘干1~3h,优选先在65℃烘干4h,再在80℃烘干1h。

[0048] 优选地,方式三中,所述混合的方式为机械混合。

[0049] 作为本发明所述方法的优选技术方案,步骤(2)所述烧结为:先在150~450℃的第一温度下进行一次烧结,然后在500~900℃的第二温度下进行二次烧结;

[0050] 本优选地技术方案中,第一温度为150~450℃,典型但非限制性地可以为160℃、180℃、200℃、230℃、270℃、310℃、330℃、370℃、410℃、430℃或450℃等,优选为350℃。

[0051] 优选地,所述一次烧结的时间为1~10h,典型但非限制性地可以为1h、2h、2.5h、

3h、4h、4.5h、5h、6h、7h、8h、9h或10h等,优选为4h。

[0052] 本发明中,第二温度为500~900℃,典型但非限制性地可以为500℃、550℃、590℃、620℃、650℃、700℃、730℃、750℃、800℃、825℃、850℃、880℃或900℃等,优选为700~900℃。

[0053] 优选地,所述二次烧结的时间为1h以上,典型但非限制性地可以为1h、2.5h、3h、5h、7h、8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h、22h、24h、25h、27.5h、30h、33h、36h、38h、40h、42h、45h、46h、48h或50h等,优选为1~48h,进一步优选为8h。

[0054] 优选地,所述一次烧结和二次烧结均在马弗炉中进行。

[0055] 优选地,所述方法还包括在烧结完成后进行冷却的步骤。

[0056] 作为本发明所述方法的进一步优选技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0057] (1) 将金属离子源物质中的每一种物质分别配制成水溶液,然后将得到的水溶液混合,再与膨胀石墨混合,先在65℃烘干4h,再在80℃烘干1h,得到前驱体;

[0058] 其中,所述金属离子源为以下几种组合中的任意1种:锰源和锂源的组合,钴源、锰源和锂源的组合,镍源、钴源、锰源和锂源的组合,钴源和锂源的组合,镍源、钴源、铝源和锂源的组合,或镍源、锰源和锂源的组合;

[0059] (2) 对步骤(1)得到的前驱体放入马弗炉中,先在150℃下一次烧结1~10h,再升温至500~900℃,进行二次烧结1~48h,得到由金属化合物颗粒组装而成的三维网络结构材料。

[0060] 此优选技术方案可制备得到如下结构的三维网络结构材料,即:由锰酸锂颗粒、钴掺杂锰酸锂颗粒、镍钴锰酸锂颗粒、钴酸锂颗粒、镍钴铝酸锂颗粒或镍锰酸锂颗粒中的任意一种组装而成的三维网络结构材料。

[0061] 第三方面,本发明提供了如第一方面所述的三维网络结构材料的用途,改变三维网络结构材料中的金属化合物颗粒的种类可以使本发明的三维网络结构材料用于多个领域,比如当金属化合物颗粒为催化剂材料时,本发明的三维网络结构材料可用于催化领域;当金属化合物颗粒为电容器的电极材料时,本发明的三维结构材料可用于电容器领域。

[0062] 本发明提供一种电极,所述电极包含本发明第一方面优选技术方案所述的三维网络结构材料(即:由电池活性材料组装而成的三维网络结构材料)作为电极活性材料。

[0063] 本发明中,所述电极为正极或负极中的任意一种。当所述三维网络结构材料是由电池正极活性材料(比如锰酸锂、钴酸锂、镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂等)组装而得到时,该三维网络结构材料作为正极活性材料用于制备正极;当所述三维网络结构材料是由电池负极活性材料组装而得到时,该三维网络结构材料作为负极活性材料用于制备负极。

[0064] 第四方面,本发明提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包含第三方面所述的电极。

[0065] 与已有技术相比,本发明具有如下技术效果:

[0066] (1) 本发明提供了一种新型的三维网络结构材料,其由金属化合物颗粒组装而成,其中的金属化合物颗粒尺寸均一、形状规则、纯度高且结晶性高,这种独特的结构有利于增强金属化合物颗粒之间的相互作用以及每个金属化合物颗粒与其他物质的接触性(比如催化领域中的待催化物质,又比如锂离子电池领域中的电解液),而且,形成的三维网络结构还能释放和松弛该材料在使用过程中的应力。上述优良的性质有利于其在多个领域的应

用,比如催化领域和电池材料领域。

[0067] (2) 本发明通过将制备金属化合物颗粒使用的金属离子源物质和碳源物质直接混合烧结的方式,成功合成得到了性能优异的三维网络结构材料。本发明的制备方法成本非常低,步骤简单,能耗小,易于工业化大规模生产。

[0068] (3) 本发明通过选用锂电正极材料的制备原料作为金属离子源(具体地,金属离子源可以为以下几种组合中的任意1种:锰源和锂源的组合,钴源、锰源和锂源的组合,镍源、钴源、锰源和锂源的组合,钴源和锂源的组合,镍源、钴源、铝源和锂源的组合,或镍源、锰源和锂源的组合),和碳源物质直接混合烧结的方式,成功合成出高倍率性能、高循环性和高比容量的正极材料。采用该三维网络结构材料作为正极活性材料制备正极并组装成锂离子电池,具有很高的放电容量、优异的倍率性能和循环性能,以三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料作为正极材料制成的电池在0.1C时,初次放电容量达124mAh/g;在1C的倍率下,初次放电容量达115mAh/g;在10C的倍率下,初次放电容量达108mAh/g;而且,该锂离子电池以10C倍率进行充放电,循环1000周,其容量保持率为92.6%,能够满足锂离子电池在实际应用中的需要。

附图说明

[0069] 图1是实施例1中所得三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料的X射线粉末衍射图;

[0070] 图2是实施例1中所得三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料的扫描电镜图。

[0071] 图3是实施例1中所得三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料作为正极活性材料制成正极并进一步组装成的电池的倍率性能曲线,图中 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ 表示三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料;

[0072] 图4是实施例1中所得三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料作为正极活性材料制成正极并进一步组装成的电池在10C倍率充、放电的循环曲线。

具体实施方式

[0073] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0074] 实施例1

[0075] 一种三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料,通过如下方法制备得到:

[0076] (1) 以50wt%的硝酸锰溶液、硝酸锂和硝酸钴分别与水混合,配制成的硝酸锰水溶液、硝酸锂水溶液和硝酸钴水溶液,之后将硝酸锰水溶液、硝酸锂水溶液和硝酸钴水溶液混合,得到硝酸锰、硝酸锂和硝酸钴浓度分别为2.85mol/L,1.6mol/L,0.15mol/L的混合溶液,取20mL所述混合溶液与1g膨胀石墨均匀混合,在烘箱中先65℃热处理4h,接着80℃处理1h,得到前驱体;

[0077] (2) 将步骤(1)的前驱体置于马弗炉中,先升温至350℃,恒温4h,再升温至750℃,恒温8h,冷却至室温,即得到三维网络结构钴掺杂锰酸锂正极材料。

[0078] 对本实施例得到的三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料进行X射线粉末衍射分析,结果见图1,由图可以看出,本实施例的三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料的化学组成为高纯度的 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$,纯度和结晶度高。

[0079] 对本实施例得到的三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料进行扫描电子显微镜分析,结

果见图2,由图可以看出,本实施例的三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料具有三维网络絮状结构。

[0080] 以本实施例的三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料作为正极活性材料制备正极,并在氩气保护的手套箱中组装成实验扣式锂离子电池,制备过程如下:

[0081] 将所得三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料与乙炔黑、PVDF按照8:1:1的重量百分比在NMP中进行混合,混合后将其均匀的涂到铝箔表面烘干,烘干后切成直径为1cm的圆片,以此作为正极,在氩气保护的手套箱中搭配金属锂对电极组装成纽扣电池。

[0082] 以不同的倍率在3.0-4.5V间进行充放电循环,倍率性能曲线(各自倍率下充电和放电的电流相同)如图3所示;循环性能如图4所示。

[0083] 由图3和图4可以看出,在0.1C时,初次放电容量为124mAh/g;在1C的倍率下,初次放电容量为115mAh/g;在10C的倍率下,初次放电容量为108mAh/g;而且在10C倍率经过1000次循环后比容量为100mAh/g,容量保持率为92.6%。显示出优异的倍率和循环性能。

[0084] 本发明的合成方法简单,适合大规模生产和使用。

[0085] 实施例2

[0086] 一种三维网络结构镍钴锰酸锂材料,通过如下方法制备得到:

[0087] (1) 以50wt%的硝酸锰溶液、硝酸锂、硝酸钴和硝酸镍分别与水混合,配制成的硝酸锰水溶液、硝酸锂水溶液、硝酸钴水溶液和硝酸镍水溶液,之后将硝酸锰水溶液、硝酸锂水溶液、硝酸钴水溶液和硝酸镍水溶液混合,得到硝酸锰和硝酸锂浓度分别为0.53mol/L, 1.6mol/L, 0.53mol/L, 0.53mol/L混合溶液,取20mL所述混合溶液与1g膨胀石墨均匀混合,在烘箱中先65℃热处理4h,接着80℃处理1h,得到前驱体;

[0088] (2) 将步骤(1)的前驱体置于马弗炉中,先升温至350℃,恒温4h,再升温至850℃,恒温8h,冷却至室温,即得到三维网络结构镍钴锰酸锂材料。

[0089] 以本实施例的三维网络结构镍钴锰酸锂材料作为正极活性材料制备正极并组装成实验扣式锂离子电池,正极和扣式电池的制备方法与实施例1相同。

[0090] 经检测,当充放电电压范围为2.5~4.5V时,在0.1C倍率下,初次放电容量为186mAh/g;在1C的倍率下,初次放电容量为164mAh/g;在5C的倍率下,初次放电容量为138mAh/g;而且在1C倍率经过100次循环后比容量为123mAh/g。显示出优异的倍率和循环。

[0091] 实施例3

[0092] 一种三维网络结构锰酸锂材料,通过如下方法制备得到:

[0093] (1) 以50wt%的硝酸锰溶液和硝酸锂分别与水混合,配制成的硝酸锰水溶液和硝酸锂水溶液,之后将硝酸锰水溶液和硝酸锂水溶液混合,得到硝酸锰和硝酸锂浓度分别为3mol/L和1.6mol/L混合溶液,取20mL所述混合溶液与1g膨胀石墨均匀混合,在烘箱中先65℃热处理4h,接着80℃处理1h,得到前驱体;

[0094] (2) 将步骤(1)的前驱体置于马弗炉中,先升温至350℃,恒温4h,再升温至750℃,恒温8h,冷却至室温,即得到三维网络结构锰酸锂材料。

[0095] 以本实施例的三维网络结构锰酸锂材料作为正极活性材料制备正极并组装成实验扣式锂离子电池,正极和扣式电池的制备方法与实施例1相同。

[0096] 经检测,在0.1C时,初次放电容量为128mAh/g;在1C的倍率下,初次放电容量为120mAh/g;在10C的倍率下,初次放电容量为104mAh/g;而且在10C倍率经过1000次循环后比

容量为90mAh/g。显示出优异的倍率和循环性能。

[0097] 实施例4

[0098] 一种三维网络结构镍钴铝酸锂材料,通过如下方法制备得到:

[0099] (1) 以硝酸铝、硝酸锂、硝酸钴和硝酸镍分别与水混合,配制成的硝酸铝水溶液、硝酸锂水溶液、硝酸钴水溶液和硝酸镍水溶液,之后将硝酸铝水溶液、硝酸锂水溶液、硝酸钴水溶液和硝酸镍水溶液混合,得到硝酸铝、硝酸锂、硝酸钴和硝酸镍浓度分别为0.53mol/L, 1.6mol/L, 0.53mol/L, 0.53mol/L的混合溶液,取20mL所述混合溶液与1g膨胀石墨均匀混合,在烘箱中先65℃热处理4h,接着80℃处理1h,得到前驱体;

[0100] (2) 将步骤(1)的前驱体置于马弗炉中,先升温至350℃,恒温4h,再升温至900℃,恒温8h,冷却至室温,即得到三维网络结构镍钴铝酸锂材料。

[0101] 以本实施例的三维网络结构镍钴铝酸锂材料作为正极活性材料制备正极并组装成实验扣式锂离子电池,正极和扣式电池的制备方法与实施例1相同。

[0102] 经检测,当充放电电压范围为2.8~4.3V时,在0.1C倍率下,初次放电容量为156mAh/g;在1C的倍率下,初次放电容量为130mAh/g;在1C倍率经过50次循环后比容量为108mAh/g。

[0103] 实施例5

[0104] 一种三维网络结构锰酸锂材料,通过如下方法制备得到:

[0105] (1) 以50wt%的硝酸锰溶液、硝酸锂和硝酸镍与水混合,配制成的硝酸锰水溶液、硝酸锂水溶液和硝酸镍水溶液,之后将硝酸锰水溶液、硝酸锂水溶液和硝酸镍水溶液混合,得到最终三者浓度分别为2.25mol/L, 1.6mol/L和0.75mol/L的混合溶液;取20mL所述混合溶液与1g膨胀石墨均匀混合,在烘箱中先65℃热处理4h,接着80℃处理1h,得到前驱体;

[0106] (2) 将步骤(1)的前驱体置于马弗炉中,先升温至350℃,恒温4h,再升温至800℃,恒温8h,冷却至室温,即得到三维网络结构镍锰酸锂材料。

[0107] 以本实施例的三维网络结构镍锰酸锂材料作为正极活性材料制备正极并组装成实验扣式锂离子电池,正极和扣式电池的制备方法与实施例1相同。

[0108] 经检测,当充放电电压范围为3~4.9V时,在0.1C倍率下,初次放电容量为122mAh/g;在1C的倍率下,初次放电容量为110mAh/g;在1C倍率经过100次循环后比容量为106mAh/g,容量保持率为96.4%。

[0109] 实施例6

[0110] 一种三维网络结构钴酸锂材料,通过如下方法制备得到:

[0111] (1) 以硝酸锂和硝酸钴分别与水混合,配制成的硝酸锂水溶液和硝酸钴水溶液,之后将硝酸锂水溶液和硝酸钴水溶液混合,得到硝酸锂和硝酸钴浓度分别为1.6mol/L和1.6mol/L混合溶液,取20mL所述混合溶液与1g膨胀石墨均匀混合,得到前驱体;在烘箱中先65℃热处理4h,接着80℃处理1h,得到前驱体;

[0112] (2) 将步骤(1)的前驱体置于马弗炉中,先升温至350℃,恒温4h,再升温至850℃,恒温8h,冷却至室温,即得到三维网络结构钴酸锂材料。

[0113] 以本实施例的三维网络结构钴酸锂材料作为正极活性材料制备正极并组装成实验扣式锂离子电池,正极和扣式电池的制备方法与实施例1相同。

[0114] 经检测,当充放电电压范围为3~4.3V时,在0.1C倍率下,初次放电容量为152mAh/g。

g;在1C的倍率下,初次放电容量为130mAh/g;在1C倍率经过100次循环后比容量为112mAh/g。

[0115] 实施例7

[0116] 一种三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料,通过如下方法制备得到:

[0117] (1) 以50wt%的硝酸锰溶液、硝酸锂和硝酸钴分别与水混合,配制成的硝酸锰水溶液、硝酸锂水溶液和硝酸钴水溶液,之后将硝酸锰水溶液、硝酸锂水溶液和硝酸钴水溶液混合,得到硝酸锰、硝酸锂和硝酸钴浓度分别为2.85mol/L,1.6mol/L,0.15mol/L混合溶液,取8mL所述混合溶液与1g乙炔黑均匀混合,在烘箱中先60℃热处理3.5h,接着85℃处理3h,得到前驱体;

[0118] (2) 将步骤(1)的前驱体置于马弗炉中,先升温至400℃,恒温6h,再升温至750℃,恒温6h,冷却至室温,即得到三维网络结构钴掺杂锰酸锂正极材料。

[0119] 以本实施例的三维网络结构钴掺杂锰酸锂材料作为正极活性材料制备正极并组装成实验扣式锂离子电池,正极和扣式电池的制备方法与实施例1相同。

[0120] 经检测,在0.1C时,初次放电容量为120mAh/g;在1C的倍率下,初次放电容量为112mAh/g;在10C的倍率下,初次放电容量为104mAh/g;而且在10C倍率经过1000次循环后比容量为92mAh/g。显示出较为优异的倍率和循环性能。

[0121] 实施例8

[0122] 一种三维网络结构锰酸锂材料,通过如下方法制备得到:

[0123] (1) 以50wt%的硝酸锰溶液和硝酸锂分别与水混合,配制成的硝酸锰水溶液和硝酸锂水溶液,;之后将硝酸锰水溶液和硝酸锂水溶液混合,得到硝酸锰和硝酸锂浓度分别为3mol/L和1.6mol/L混合溶液,取12mL所述混合溶液与1g碳纳米管均匀混合,在烘箱中先70℃热处理3h,接着90℃处理1h,得到前驱体;

[0124] (2) 将步骤(1)的前驱体置于马弗炉中,先升温至375℃,恒温3h,再升温至750℃,恒温24h,冷却至室温,即得到锰酸锂材料。

[0125] 以本实施例的三维网络结构锰酸锂材料作为正极活性材料制备正极并组装成实验扣式锂离子电池,正极和扣式电池的制备方法与实施例1相同。

[0126] 经检测,在0.1C时,初次放电容量为127mAh/g;在1C的倍率下,初次放电容量为118mAh/g;在10C的倍率下,初次放电容量为102mAh/g;而且在10C倍率经过1000次循环后比容量为88mAh/g。显示出较为优异的倍率和循环性能。

[0127] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

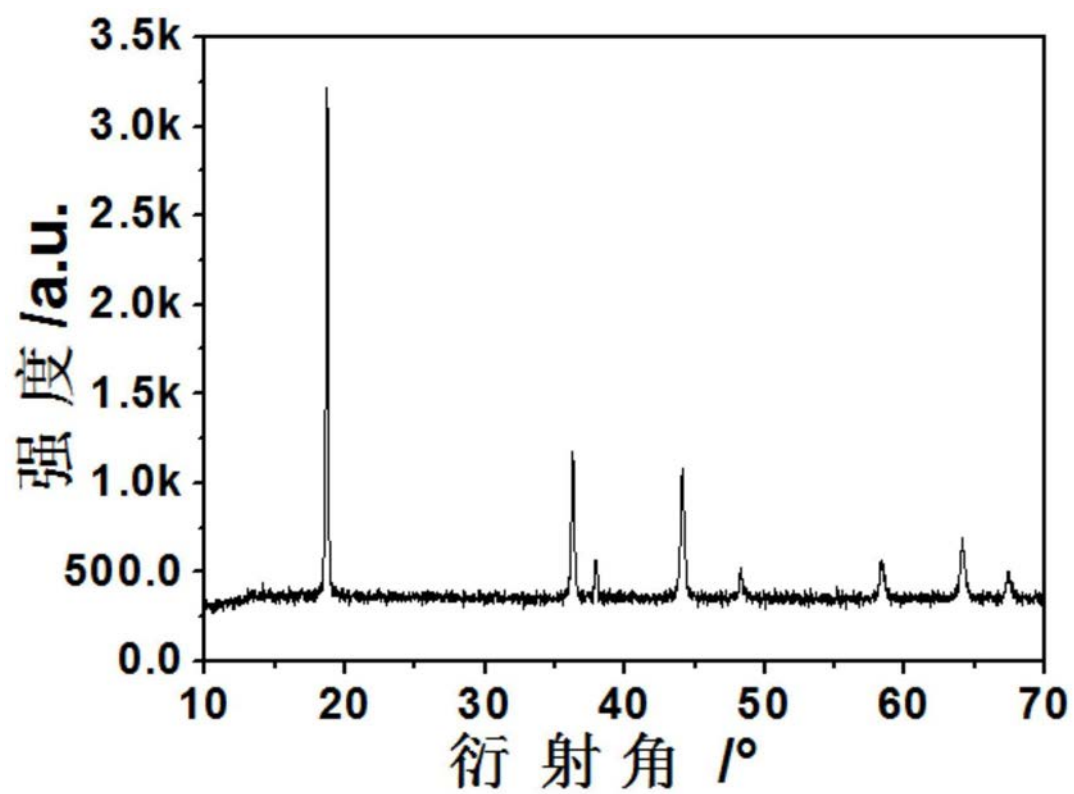


图1

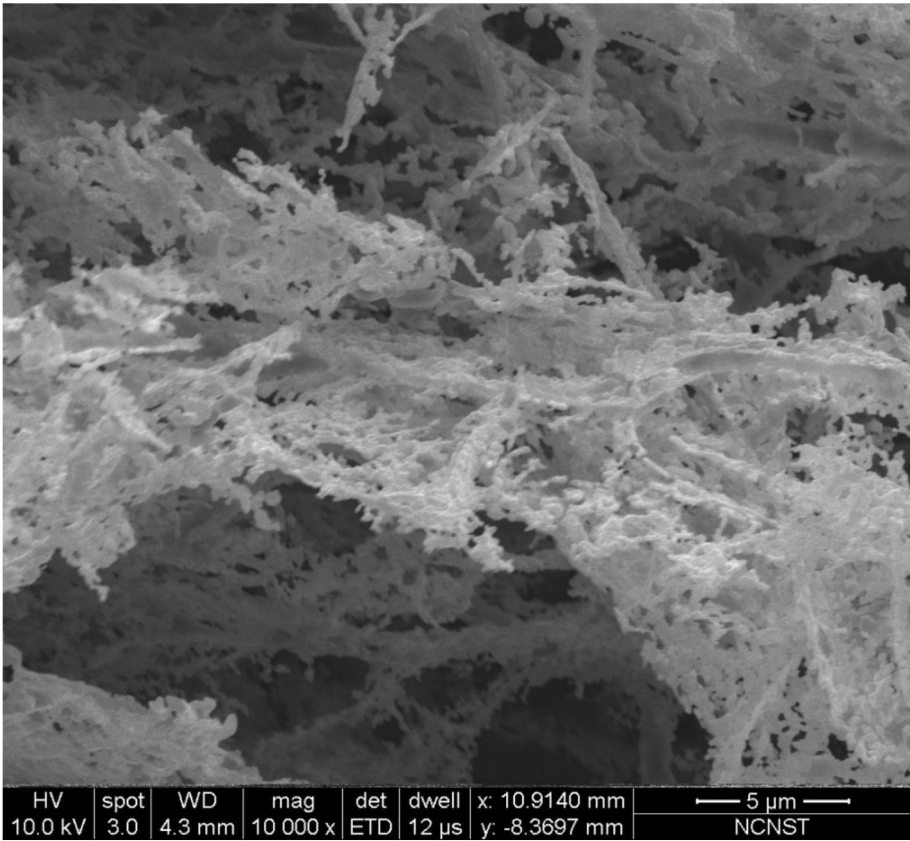


图2

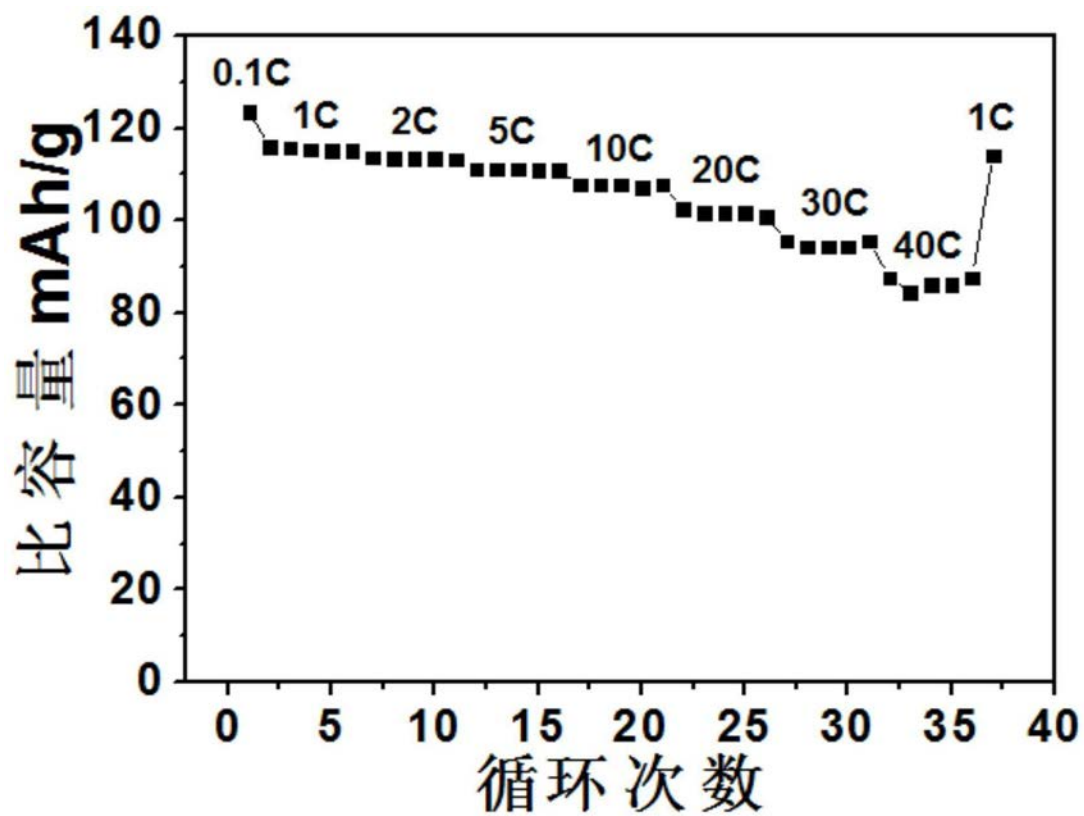


图3

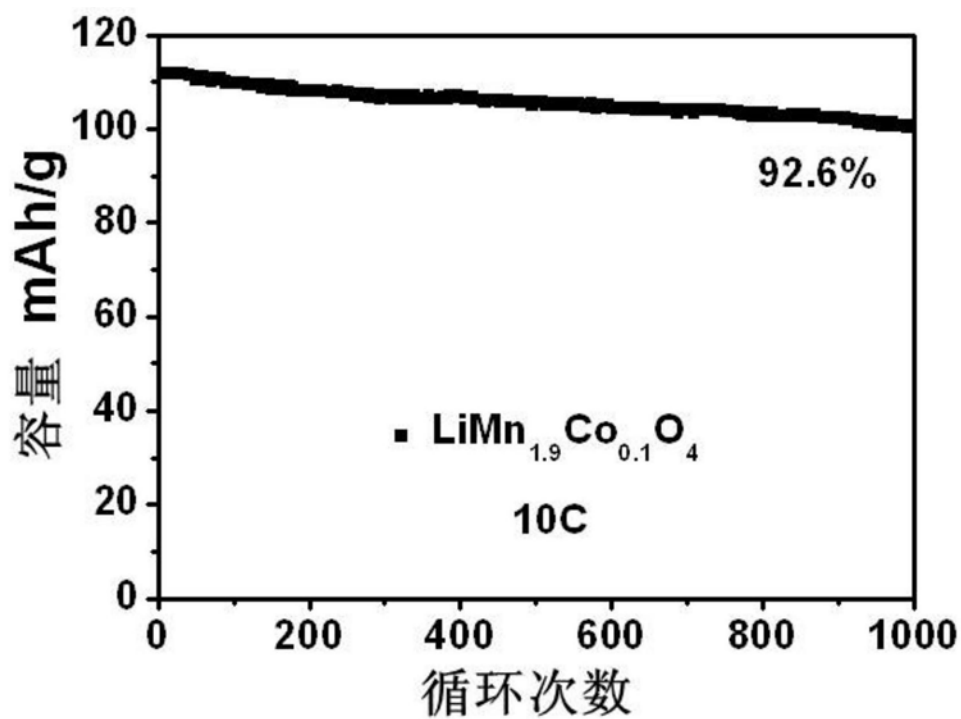


图4