



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109616632 A

(43)申请公布日 2019.04.12

(21)申请号 201811446822.7

(22)申请日 2018.11.29

(71)申请人 深圳清华大学研究院

地址 518057 广东省深圳市南山区高新技术产业园南区深圳清华大学研究院大楼A302室

(72)发明人 檀满林 付晓宇 张亮

(74)专利代理机构 深圳市鼎言知识产权代理有限公司 44311

代理人 曾昭毅 郑海威

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

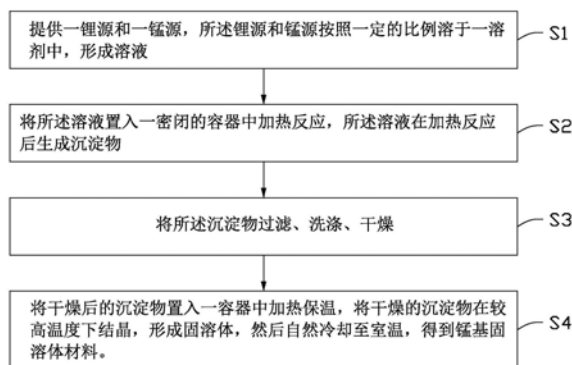
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

锰基固溶体材料及其制备方法、正电极和电池

(57)摘要

一种锰基固溶体材料的制备方法,包括以下步骤:提供一锂源和一锰源,溶于一溶剂中,形成溶液;将所述溶液置入一密闭的容器中加热反应,所述溶液在加热反应后生成沉淀物;将所述沉淀物过滤、洗涤、干燥;将干燥后的沉淀物置入一容器中加热保温,然后将干燥的沉淀物在较高温度下结晶,形成固溶体,然后自然冷却至室温,得到锰基固溶体材料。所述锰基固溶体材料的通式为 LiMn_xO_y ,所述 LiMn_xO_y 为 Li_2MnO_3 和 LiMn_2O_4 的固溶体。本发明还提供一种正电极和一种电池。



1. 一种锰基固溶体材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - S1. 提供一锂源和一锰源,溶于一溶剂中,形成溶液;
 - S2. 将所述溶液置入一密闭的容器中加热反应,所述溶液在加热反应后生成沉淀物;
 - S3. 将所述沉淀物过滤、洗涤、干燥;
 - S4. 将干燥后的沉淀物置入一容器中加热保温,然后自然冷却至室温,得到锰基固溶体材料。
2. 根据权利要求1所述的锰基固溶体材料的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,还包括加入添加剂,其中所述添加剂包括苯甲酸、尿素、草酸中的一种或多种。
3. 根据权利要求2所述的锰基固溶体材料的制备方法,其特征在于,在步骤S2中,加热的温度为 $160^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,加热的时间为 $10\text{h}\sim 30\text{h}$ 。
4. 根据权利要求3所述的锰基固溶体材料的制备方法,其特征在于,在步骤S4中,加热保温的温度为 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$,加热保温的时间为 $6\sim 10\text{h}$ 。
5. 根据权利要求1所述的锰基固溶体材料的制备方法,其特征在于,所述锂源提供的锂离子与锰源提供的锰离子的摩尔比为 $2.7\sim 3.7$ 。
6. 根据权利要求5所述的锰基固溶体材料的制备方法,其特征在于,所述锂源为硫酸锂、硝酸锂、乙酸锂、氯化锂、草酸锂、氢氧化锂金属无机/有机酸盐中的一种或多种,所述锰源为硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰、氯化锰金属无机/有机酸盐中的一种或多种。
7. 一种锰基固溶体材料,其特征在于,所述锰基固溶体材料的通式为 LiMn_xO_y ,所述 LiMn_xO_y 为 Li_2MnO_3 和 LiMn_2O_4 的固溶体,其中 $0.5\leq x\leq 4$, $x:y$ 为 $0.33\sim 0.5$ 。
8. 根据权利要求7所述的锰基固溶体材料,其特征在于,所述 $0.5\leq x\leq 0.8$, $x:y$ 为 $0.35\sim 0.40$ 。
9. 一种正电极,其特征在于,包括如权利要求8所述的锰基固溶体材料。
10. 一种电池,其特征在于,包括如权利要求9所述的正电极。

锰基固溶体材料及其制备方法、正电极和电池

技术领域

[0001] 本发明涉及储能领域,尤其涉及电池材料的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 当前,锂离子电池作为目前性能优异的储能方式之一,应用范围是越来越广,这就要求锂电池在能量密度、循环稳定性和倍率性能等方面都具有较好的性能,同时具备制备成本低、安全性能好、环境友好等优点。锂电池包括正极、负极、隔膜和电解液,其中,正极包括基体和涂覆在该基体上的正极材料、导电材料,其中,正极材料是锂电池的关键材料,富锂锰基正极材料以其较高的比容量得到了研究者的青睐,但其首次不可逆容量较高、倍率性能差,这些性能上的缺陷阻碍了此类材料的发展和应用。

发明内容

[0003] 有鉴于此,有必要提供一种锰基固溶体材料的制备方法,以解决上述问题。

[0004] 另外,还提供一种采用上述锰基固溶体材料的制备方法所制备的锰基固溶体材料。

[0005] 一种锰基固溶体材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] S1.提供一锂源和一锰源,溶于一溶剂中,形成溶液;

[0007] S2.将所述溶液置入一密闭的容器中加热反应,所述溶液在加热反应后生成沉淀物;

[0008] S3.将所述沉淀物过滤、洗涤、干燥;

[0009] S4.将干燥后的沉淀物置入一容器中加热保温,然后自然冷却至室温,得到锰基固溶体材料。

[0010] 进一步地,在步骤S1中,还包括加入添加剂,其中所述添加剂包括苯甲酸、尿素、草酸中的一种或多种。

[0011] 进一步地,在步骤S2中,加热的温度为 $160^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,加热的时间为 $10\text{h}\sim 30\text{h}$ 。

[0012] 进一步地,在步骤S4中,加热保温的温度为 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$,加热保温的时间为 $6\sim 10\text{h}$ 。

[0013] 进一步地,所述锂源提供的锂离子与锰源提供的锰离子的摩尔比为 $2.7\sim 3.7$ 。

[0014] 进一步地,所述锂源为硫酸锂、硝酸锂、乙酸锂、氯化锂、草酸锂、氢氧化锂金属无机/有机酸盐中的一种或多种,所述锰源为硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰、氯化锰金属无机/有机酸盐中的一种或多种。

[0015] 一种锰基固溶体材料,所述锰基固溶体材料的通式为 LiMn_xO_y ,所述 LiMn_xO_y 为 Li_2MnO_3 和 LiMn_2O_4 的固溶体,其中 $0.5\leq x\leq 4$, $x:y$ 为 $0.33\sim 0.5$ 。

[0016] 进一步地,所述 $0.5\leq x\leq 0.8$, $x:y$ 为 $0.35\sim 0.40$ 。

[0017] 一种正电极,包括所述锰基固溶体材料。

[0018] 一种电池,包括所述正电极。

[0019] 本发明提供的锰基固溶体材料的制备方法所制备的锰基固溶体材料作为电池正极材料,具有更高、更稳定的充放电比容量和更长的循环稳定性;且可以通过不同的制备参数(如,锂离子与锰离子的摩尔比、溶剂热反应时间和温度、结晶反应时间和温度等)来控制所述锰基固溶体材料的粒径大小及Li、Mn与O的元素比,从而改变锰基固溶体材料 LiMn_xO_y 中 Li_2MnO_3 和 LiMn_2O_4 的占比,从而能够相应控制所述扣式电池的充放电比容量和循环寿命。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例的锰基固溶体材料的制备流程图。

[0021] 图2A为对比例所制备的对比材料的扫描电子显微镜(SEM)图,图2B为本发明实施例1所制备的锰基固溶体材料的SEM图。

[0022] 图3为本发明实施例1和对比例所制备的锰基固溶体材料的X射线衍射(XRD)图。

[0023] 图4为本发明实施例1与对比例的扣式电池在电流密度为 125mA g^{-1} 下的循环性能测试图。

[0024] 图5为本发明实施例1与对比例的扣式电池的倍率性能测试图。

[0025] 如下具体实施方式将结合上述附图进一步说明本发明。

具体实施方式

[0026] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。

[0028] 参阅图1,本发明提供了一种锰基固溶体材料的制备方法,包括以下步骤:

[0029] S1.提供一锂源和一锰源,所述锂源和锰源按照一定的比例溶于一溶剂中,形成溶液;

[0030] S2.将所述溶液置入一密闭的容器中加热反应,所述溶液在加热反应后生成沉淀物;

[0031] S3.将所述沉淀物过滤、洗涤、干燥;

[0032] S4.将干燥后的沉淀物置入一容器中加热保温,将干燥的沉淀物在较高温度下结晶,形成固溶体,然后自然冷却至室温,得到锰基固溶体材料。

[0033] 在步骤S1中,所述溶剂可以为乙醇或去离子水,所述锂源和锰源至少含有两个基团,所述基团包括亲溶剂基团和疏溶剂基团,所述锂源和锰源中的金属离子属于疏溶剂基团。

[0034] 在步骤S1中,所述锂源为硫酸锂、硝酸锂、乙酸锂、氯化锂、草酸锂、氢氧化锂等金属无机/有机酸盐中的一种或多种,所述锰源为硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰、氯化锰等金属无机/有机酸盐中的一种或多种,所述锂源提供的锂离子与锰源提供的锰离子的摩尔比为2.7~3.7,所述锂离子对于锰离子的量,是为了弥补后续加热过程中锂元素的损失。

[0035] 在步骤S1中,还包括加入添加剂的步骤,所述添加剂在加热时能够分解产生大量的气体,所述金属离子随机进入气泡中,因此添加剂的加入有利于锂离子与锰离子的均匀混合,且有利于产物的粒径减小。

[0036] 在步骤S2中,所述加热反应为溶剂热反应,所述溶剂热反应的温度为 $160^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,溶剂热反应的时间为 $10\text{h}\sim 30\text{h}$,在所述温度下保温一段时间,在溶剂热反应过程中,所述添加剂产生的大量气体带着所述锂离子和锰离子高速移动和扩散,使锂离子与锰离子均匀混合,溶剂热反应完成后,形成 Li_2CO_3 和 MnCO_3 的混合物,所述添加剂包括,但并不限于,含有 CO_3^{2-} 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}$ 等基团的化合物,例如尿素、苯甲酸、草酸等。

[0037] 在步骤S3中,取出反应后产生的沉淀物,然后加入清水或乙醇清洗,得到纯净的沉淀物后干燥,得到干燥的沉淀物。

[0038] 在步骤S4中,还包括将得到的干燥的沉淀物进行研磨步骤,得到颗粒细小均匀的粉末,然后将研磨后的沉淀物置于加热装置中加热保温,所述加热保温的温度为 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$,加热保温的时间为 $6\sim 10\text{h}$,在此温度下加热属于沉淀物反应、结晶从而形成固溶体的阶段,得到锰基固溶体材料。

[0039] 本发明还提供一种由上述制备方法制得的锰基固溶体材料,所述锰基固溶体材料的通式为 LiMn_xO_y ,所述 LiMn_xO_y 为 Li_2MnO_3 和 LiMn_2O_4 的固溶体,其中 $0.5\leq x\leq 4$, $x:y$ 为 $0.33\sim 0.5$ 。

[0040] 进一步地,所述 $0.5\leq x\leq 0.8$, $x:y$ 为 $0.35\sim 0.40$ 。

[0041] 进一步地,所述 Li_2MnO_3 是层状的,所述 LiMn_2O_4 是尖晶石晶型的,所述 Li_2MnO_3 和 LiMn_2O_4 在 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的温度下相互转化,形成 LiMn_xO_y 固溶体。

[0042] 进一步地,所述 LiMn_xO_y 中的 LiMn_2O_4 结构,所述Mn元素的价态为+3或者+4价,部分Mn元素的位置被Li元素占据,使部分Mn元素的价态升高,被Li元素占据 LiMn_2O_4 的尖晶石结构依然能够为锂离子的传输提供三维通道;另外,由于尖晶石结构的 LiMn_2O_4 在充放电过程中 Mn^{3+} 会发生歧化反应,导致尖晶石结构形成畸变,从而影响了所述 LiMn_xO_y 作为电极材料时电化学性能的稳定性,Mn元素价态的升高,有利于提高电化学性能的稳定性,起到降低容量衰减的作用。

[0043] 本发明还提供一种正电极,所述正电极包括集流体和设置于所述集流体表面的涂覆材料,所述涂覆材料包括所述锰基固溶体材料、导电材料和粘结剂,所述锰基固溶体材料、导电材料和粘结剂按一定的比例分散在溶剂里,均匀混合得到分散液,然后将所述分散液涂覆在所述集流体上,干燥、切片,得到所述正电极。

[0044] 本发明还提供一种锂电池,所述锂电池包括所述正电极、负电极、设置于所述正电极和负电极之间的隔膜和电解液。

[0045] 下面通过实施例及比较例来对本发明进行具体说明。

[0046] 实施例1

[0047] 将 0.013mol 乙酸锂和 0.008mol 乙酸锰溶入 80mL 乙醇溶剂中,即锂离子与锰离子的摩尔比为 3.25 ,然后加入 0.035mol 尿素作为添加剂,搅拌 2h 后形成均匀的溶液;将所述溶液置于 100mL 的反应釜中进行溶剂热反应,在 200°C 的温度下保温 20h ,然后自然冷却至室温;将反应后的产物倒入离心管中离心,去除上清液,留下沉淀物后洗涤、干燥,得到洁净干燥的沉淀物;将所述洁净干燥的沉淀物置于管式炉中进行结晶处理,以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至

600℃,在600℃的温度下保温8h,然后自然冷却至室温,得到锰基固溶体材料。

[0048] 实施例2

[0049] 与实施例1不同的是:本实施例中溶剂热反应的温度为180℃,时间为10h。

[0050] 其他步骤与实施例1相同,这里不再重复。

[0051] 实施例3

[0052] 与实施例1不同的是:本实施例中溶剂热反应的温度为160℃,时间为30h。

[0053] 其他步骤与实施例1相同,这里不再重复。

[0054] 实施例4

[0055] 与实施例1不同的是:本实施例中结晶反应的温度为400℃,时间为10h。

[0056] 其他步骤与实施例1相同,这里不再重复。

[0057] 实施例5

[0058] 与实施例1不同的是:本实施例中结晶反应的温度为800℃,时间为6h。

[0059] 其他步骤与实施例1相同,这里不再重复。

[0060] 实施例6

[0061] 与实施例1不同的是:本实施例中锂离子与锰离子的摩尔比为3.61。

[0062] 其他步骤与实施例1相同,这里不再重复。

[0063] 实施例7

[0064] 与实施例1不同的是:本实施例中本实施例中锂离子与锰离子的摩尔比为2.73。

[0065] 其他步骤与实施例1相同,这里不再重复。

[0066] 实施例1~7的具体处理条件如表1所示。

[0067] 表1实施例1~7具体处理条件

[0068]

实施例	锂离子与 锰离子的 摩尔比	溶剂热反 应温度 (℃)	溶剂热反 应时间(h)	结晶反应 温度(℃)	结晶反应 时间(h)
实施例 1	3.25	200	20	600	8
实施例 2	3.25	180	10	600	8
实施例 3	3.25	160	30	600	8
实施例 4	3.25	200	20	400	10
实施例 5	3.25	200	20	800	6
实施例 6	3.61	200	20	600	8

[0069]

实施例 7	2.73	200	20	600	8
-------	------	-----	----	-----	---

[0070] 对比例1

[0071] 分别配制30mL的1mol/L MnSO_4 溶液和100mL的3mol/L的 Na_2CO_3 溶液待用;然后将所

述 MnSO_4 溶液倒入充满氮气的反应釜中搅拌,使用滴定的方式将所述 Na_2CO_3 溶液加入 MnSO_4 溶液中产生共沉淀反应,在滴定的过程中,持续通入氮气;滴定结束后,在氮气气氛中继续搅拌3h后停止搅拌,密封静止12h,得到沉淀物;将所述沉淀物洗涤、干燥,得到洁净干燥的沉淀物,所述洁净干燥的沉淀物为 MnCO_3 ;称取适量的 MnCO_3 和 Li_2CO_3 ,所述 MnCO_3 和 Li_2CO_3 的摩尔比为4:3,然后充分混合后置于管式炉中进行结晶处理,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C ,在 600°C 的温度下保温8h,然后自然冷却至室温,得到对比材料。

[0072] 对实施例1制得的锰基固溶体材料进行扫描电镜测试,测试结果如图2A和2B所示,图2A和2B是在相同的放大倍速下的测试结果,图2A为对比比例的测试结果,显示对比比例所制得的对比材料的粒径在 $500\sim 1000\text{nm}$ 之间,图2B为实施例1的测试结果,显示实施例1所制得的锰基固溶体材料的粒径小于 100nm ,属于纳米级材料,说明实施例1采用溶剂热法制得的锰基固溶体材料的颗粒大小约为对比比例采用共沉淀法制得的对比材料粒径的十分之一,从而也说明了实施例1采用溶剂热法有效的减小了材料的粒径。

[0073] 参阅图3,对实施例1和对比比例所制备的沉淀物进行XRD测试,实施例1采用溶剂热法制得的沉淀物与对比比例采用共沉淀法制得的沉淀物经过XRD测试结果可以看出,两种沉淀物都有较为清晰的衍射峰,并且衍射峰的位置和强度基本相同,相同的衍射峰都属于 MnCO_3 的特征峰,唯一不同的是实施例1所制备的沉淀物在 21° 的位置多了一个衍射峰,多出的衍射峰属于 Li_2CO_3 的特征峰,说明实施例1所制备的沉淀物是 MnCO_3 和 Li_2CO_3 的混合物,从而证明了溶剂热法把锂源和锰源中的锂元素和锰元素混合在一起。

[0074] 将实施例1所制得的锰基固溶体材料以及对比比例所制备的对比材料用作锂电池正极材料,在充满高纯氮气的手套箱中,以锂片为对电极,组装成2032型扣式电池。利用Land(蓝电)电池测试系统测试上述扣式电池在室温下进行电化学性能测试,所述电化学性能测试包括循环性能测试和倍率性能测试,所述循环性能测试的电流密度为 125mA g^{-1} ,充放电电压范围设置为 $2\sim 4.8\text{V}$ 。

[0075] 参阅图4,将实施例1和对比比例所制备的材料组装的扣式电池进行循环性能测试,在电流密度为 125mA g^{-1} 下各循环50次,实施例1制备的材料所组装的扣式电池的放电比容量维持在 190mA h g^{-1} ,而对照组则维持在 160mA h g^{-1} ,整个循环过程中,扣式电池的容量没有出现衰减,说明材料的稳定性较好。

[0076] 参阅图5,将实施例1和对比比例所制备的材料组装的扣式电池进行倍率性能测试,倍率性能测试测试的电流密度依次为 25 、 50 、 125 、 250 、 500 、 1250mA g^{-1} ,每个电流密度下循环5次,在相同的电流密度测试下,都出现了充放电比容量的回升,这是由于电极材料的活化过程所引起的,在经过大倍率的循环后,实施例1所制备的材料组装的扣式电池的放电比容量达到了 148mA h g^{-1} ,说明实施例1所制备的锰基固溶体材料能够经过大倍率充放电,且依然能够保持较高的充放电比容量。

[0077] 进一步地,对实施例2~7所制备的锰基固溶体材料分别制得扣式电池,并进行电化学性能测试,具体测试方法同实施例1,其测试结果以及实施例1、对比比例的测试结果如表2所示。

[0078] 表2本发明实施例1~7、对比比例的电化学测试结果

[0079]

样品	首次放电比容量(mAhg^{-1})	首次充电比容量(mAhg^{-1})	50 次循环后放电比容量(mAhg^{-1})
实施例 1	197	240	190
实施例 2	133	145	130
实施例 3	130	145	120
实施例 4	165	180	145
实施例 5	172	230	141
实施例 6	170	275	155
实施例 7	192	270	175

[0080]

对比例	146	279	160
-----	-----	-----	-----

[0081] 由表2可以看出,相较于对比例,通过本发明提供的锰基固溶体材料的制备方法所制备的锰基固溶体材料作为电池正极材料,具有更高、更稳定的充放电比容量和更长的循环稳定性。再者,本发明制备锰基固溶体材料的方法,可以通过不同的制备参数(如,锂离子与锰离子的摩尔比、溶剂热反应时间和温度、结晶反应时间和温度等)来控制所述锰基固溶体材料的粒径大小及Li、Mn与O的元素比,从而改变锰基固溶体材料 LiMn_xO_y 中 Li_2MnO_3 和 LiMn_2O_4 的占比,从而能够相应控制所述扣式电池的充放电比容量和循环寿命。

[0082] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和实质。

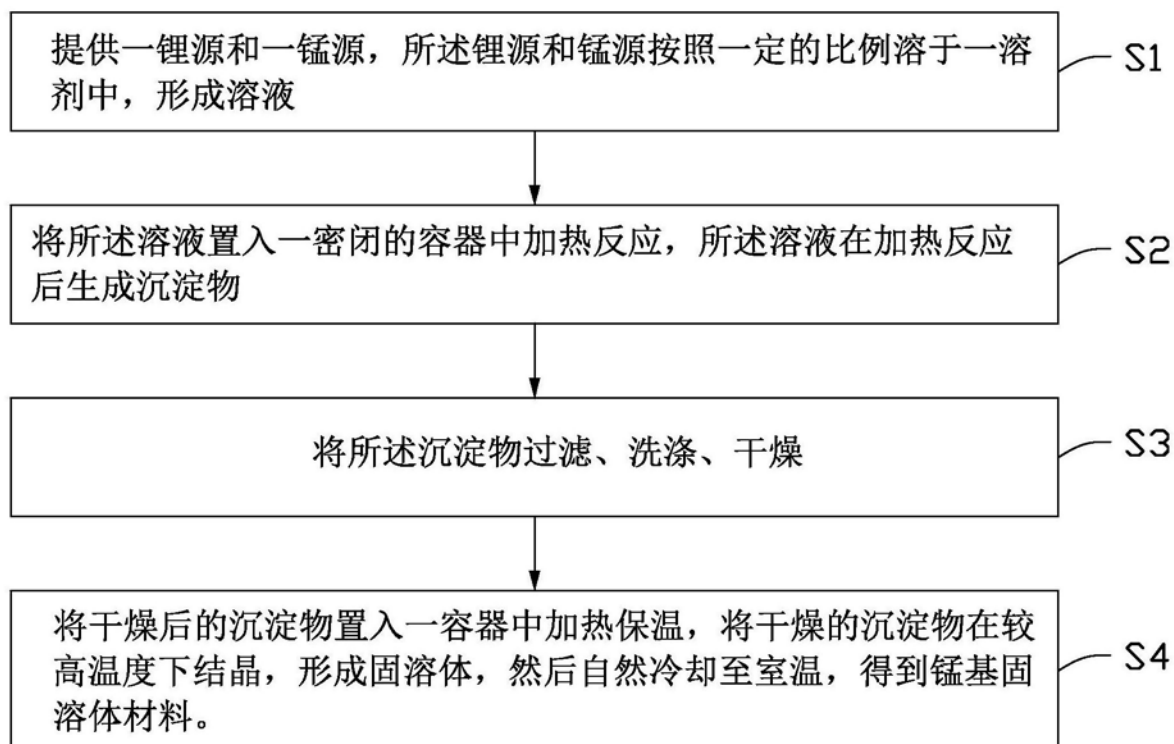


图1

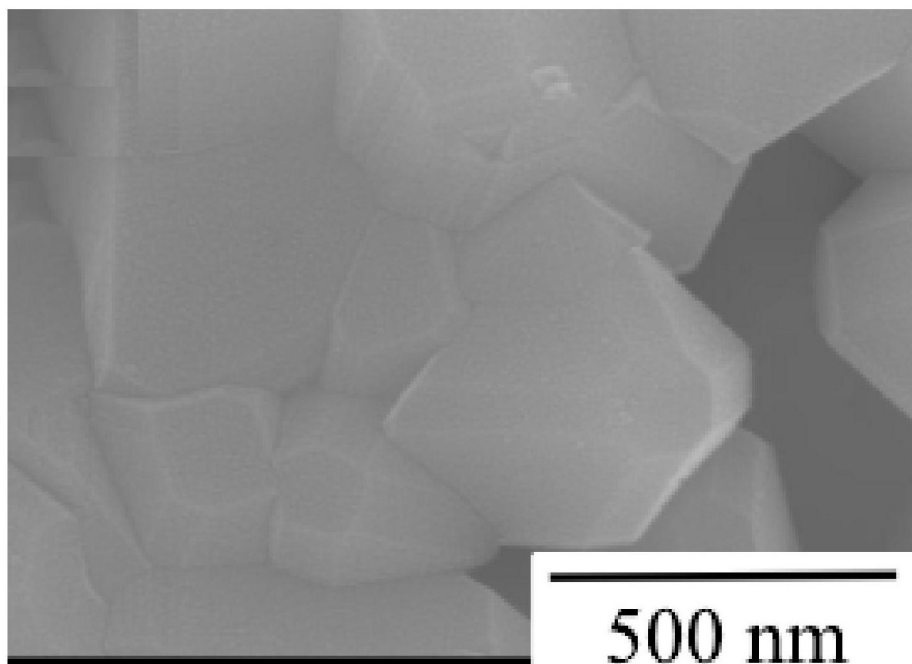


图2A

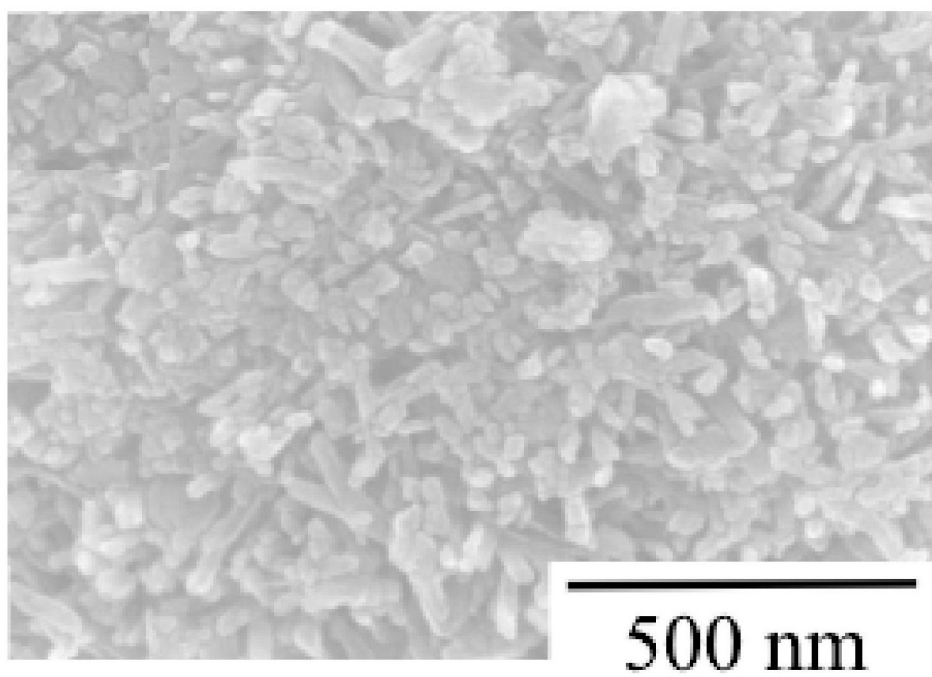


图2B

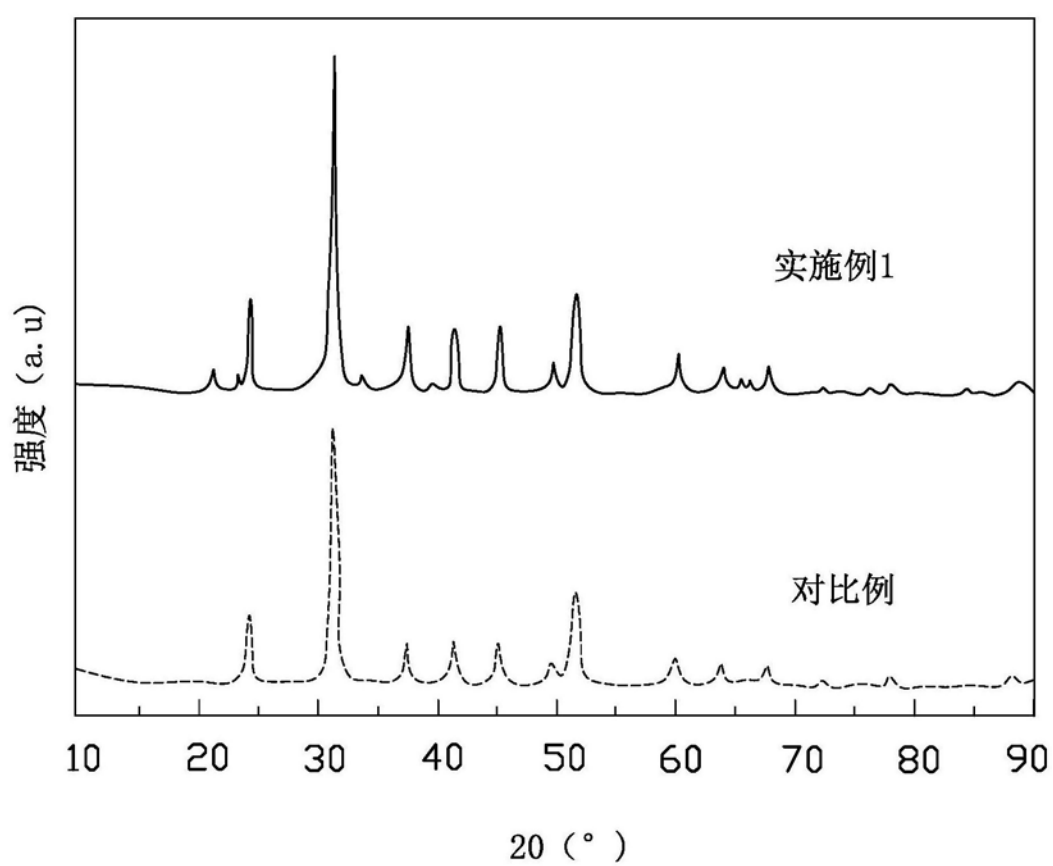


图3

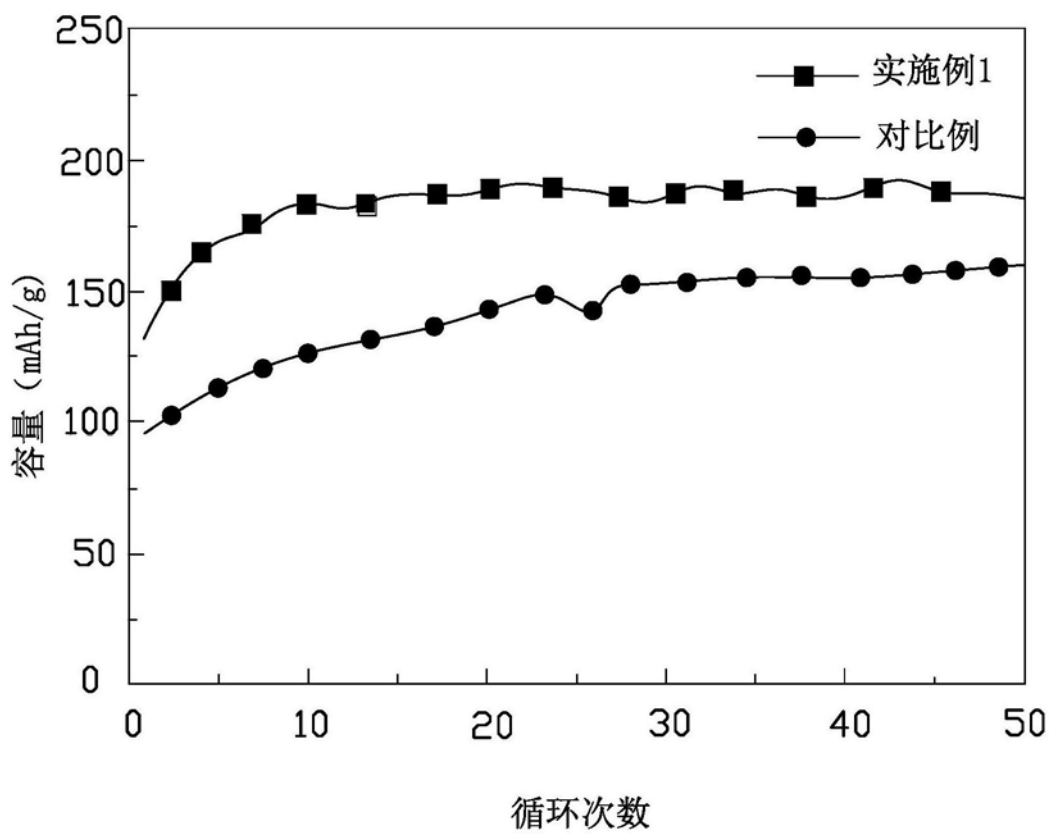


图4

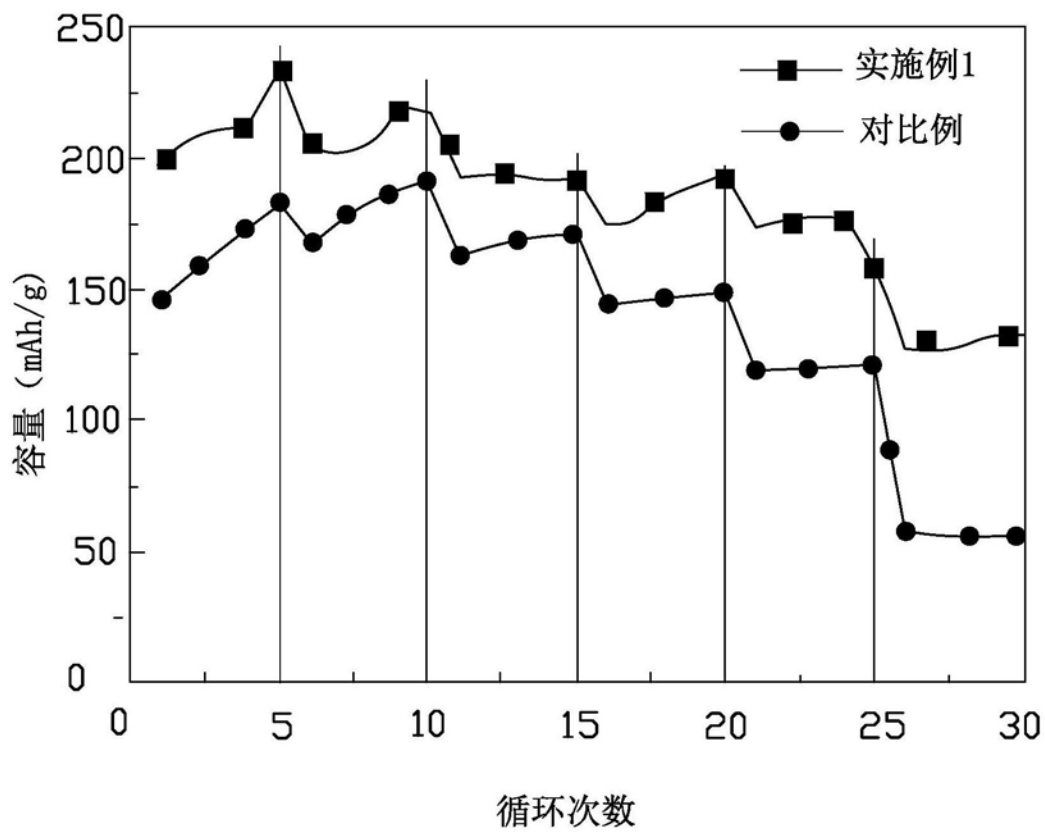


图5