



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102263239 B

(45) 授权公告日 2016.02.10

(21) 申请号 201110166476.9

CN 101521276 A, 2009.09.02, 摘要、权利要求 1-6, 说明书第 2 页第 1 段 - 第 5 页第 1 段.

(22) 申请日 2011.06.21

CN 102074692 A, 2011.05.25, 摘要、权利要求 1-9, 说明书第 6-32 段.

(73) 专利权人 深圳市本征方程石墨烯技术股份有限公司

审查员 刘永欣

地址 518118 广东省深圳市坪山新区坪山街道大工业区锦绣西路 2 号

(72) 发明人 刘剑洪 张红珍 张黔玲 贵大勇 何传新 朱才镇

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所 44268

代理人 王永文 刘文求

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

(56) 对比文件

CN 1338786 A, 2002.03.06, 摘要、权利要求 1, 6-7, 说明书第 1 页第 5 段 - 第 2 页第 6 段.

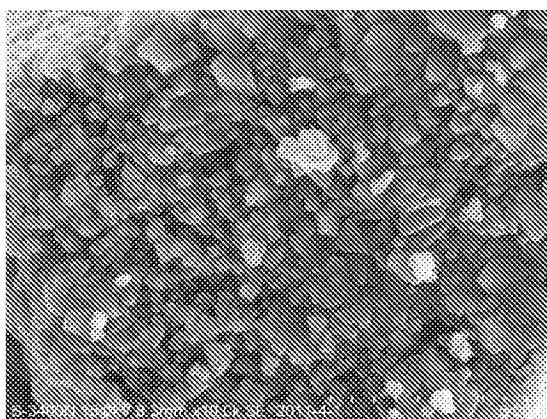
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料及其制备方法,所述方法包括如下步骤:A、用二氧化锰和碳酸锂为前驱体,经球磨后得到锰酸锂粉体;B、将类石墨烯前驱体加入到锰酸锂粉体中混合均匀后,然后研磨,在惰性气氛保护下,锻烧得到石墨烯/锰酸锂复合粉体;C、将粉体取出,在空气氛下热处理得到类石墨烯包覆掺杂锰酸锂的复合正极材料。采用上述方案获得锂离子电池正极材料,成本低廉、操作简单,有效解决锰酸锂作为正极材料的缺陷,得到高性能的掺杂包覆正极材料。



1. 一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:

A、用二氧化锰和碳酸锂为前驱体,经球磨后在空气氛下高温 600℃煅烧 50 小时,得到锰酸锂粉体;

B、将类石墨烯前驱体加入到锰酸锂粉体中混合均匀后,在 180℃恒温固化 6 小时,然后研磨,在惰性气氛保护下,煅烧温度 500℃煅烧 40 小时,得到类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体;

C、将类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体取出,在空气氛下热处理,热处理温度为 500℃,时间为 10 小时,得到类石墨烯掺杂包覆锰酸锂复合粉体;

所述的类石墨烯前驱体为丙烯腈低聚物;

在步骤 A 中将二氧化锰和硅酸锂混合均匀的过程和步骤 B 中将丙烯腈低聚物加入到锰酸锂粉体混合均匀的过程,添加适量的乙醇;

所述的二氧化锰与碳酸锂摩尔比为 4 :1;

步骤 B 中,按质量比,丙烯腈低聚物 :锰酸锂为 0.01:1;

所述丙烯腈低聚物为液态,相对分子量为 106~5000;

步骤 B 中煅烧时所述惰性气氛为氮气或氩气,煅烧温度为 500℃,时间为 40 小时;

应用如上所述的制备方法制得的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料,其中,在锰酸锂表面包覆掺杂有类石墨烯层。

2. 一种应用权利要求 1 所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法制得的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料,其特征在于,在锰酸锂表面包覆掺杂有类石墨烯层。

一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学电池领域,尤其涉及一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是新一代的绿色高能电池,具有重量轻、体积比能量高、工作电压高、无环境污染等优点,是现代通讯、IT 和便携式电子产品(如移动电话、笔记本电脑、摄像机等)的理想化学电源,也是未来电动汽车优选的动力电源,具有广阔的应用前景和巨大的经济效益。

[0003] 在锂离子电池的组成中,正极材料是决定其电化学性能、安全性能以及未来发展方向的重要因素。在目前商品化的锂离子电池中,正极材料主要采用的还是钴酸锂,兼有部分锰酸锂和镍酸锂,以及少量三元材料。钴酸锂价格昂贵,安全性能不高;镍酸锂制备困难,电压低;而锰酸锂资源丰富,价格便宜,且安全性好,无环境污染,是现阶段锂离子电池正极材料最佳选择。

[0004] 锰酸锂有 LiMnO_2 和 LiMn_2O_4 两种结构, LiMn_2O_4 为尖晶石结构,理论容量为 148mAh/g ,在放电过程有两个放电平台(4.15V, 4.05V 相对于 Li),目前在实际中应用广泛; LiMnO_2 为层状结构,合成困难,热力学结构不稳定易于转化为尖晶石结构,多为实验室研究,较少实际用于电池材料。

[0005] 锰酸锂虽然有诸多优点,但也具有自身缺陷,即在循环过程中容量衰减严重。该问题主要体现在以下三个方面:一、锰酸锂放电时有姜泰勒效应,使其尖晶石结构改变,影响容量和循环性能;二、 LiMn_2O_4 易溶解于电解液中;三、电解液易分解在电极表面易形成钝化膜产生自放电现象。

[0006] 针对上述问题一,可以采用体相参杂,加入金属阳离子 M (其具有比 Mn^{3+} 半径小与氧结合能比 Mn 大,如 Al, Co, Li, Ni, B) 起稳定晶胞作用,从而抑制姜泰勒效应;针对上述问题二和三,因其都与电解液关系紧密,解决方法多为采用特制电解液,使其不易分解,不与电极反应,降低锰离子溶解。但是通过这些方法所得改性产品容量仍与理论值相差很大,而且循环性能的改善程度亦非常有限。

[0007] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料及其制备方法,通过类石墨烯包覆掺杂锰酸锂获得锂离子电池正极材料,旨在既要降低由姜泰勒效应导致锰酸锂结构的不可逆变化,防止锰酸锂尖晶石结构改变;又要降低锰酸锂在电解液中的溶解和自放电效应,从而有效解决锰酸锂作为正极材料的缺陷。

[0009] 本发明的技术方案如下:

[0010] 一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法,所述方法包括如下步

骤：

[0011] A、用二氧化锰和碳酸锂为前驱体，经球磨后在空气氛下高温 600℃ 以上煅烧 20 小时以上，得到锰酸锂粉体；

[0012] B、将类石墨烯前驱体加入到锰酸锂粉体中混合均匀后，在 180℃ 以上恒温固化 2~4 小时，然后研磨，在惰性气氛保护下，煅烧温度 500℃ 以上煅烧 1~50 小时，得到类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体；

[0013] C、将类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体取出，在空气氛下热处理，热处理温度为 300℃ ~500℃，时间为 1~10 小时，得到类石墨烯掺杂包覆锰酸锂复合粉体。

[0014] 所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法，其中，所述的二氧化锰与碳酸锂摩尔比为 4 : 1~1.2。

[0015] 所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法，其中，步骤 A 中在空气氛保护下，所述的煅烧温度为 600℃ ~800℃，时间为 20~50 小时。

[0016] 所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法，其中，所述的类石墨烯前驱体为丙烯腈低聚物。

[0017] 所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法，其中，按质量比，丙烯腈低聚物 : 锰酸锂为 0.01~0.2:1。

[0018] 所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法，其中，所述丙烯腈低聚物为液态，相对分子量为 106~5000。

[0019] 所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法，其中，所述的固化的温度为 180~240℃。

[0020] 所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法，其中，煅烧时惰性气氛为氮气或氩气，煅烧温度为 500~750℃。

[0021] 一种应用所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法制得的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合粉体，其中，在锰酸锂表面包覆掺杂有类石墨烯层。

[0022] 本发明所提供的一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料及其制备方法，采用固液混合法使类石墨烯包覆掺杂锰酸锂获得锂离子电池正极材料，成本低廉、操作简单，可以提高生产效率；由类石墨烯包覆在锰酸锂表面，降低由姜泰勒效应导致锰酸锂结构的不可逆变化；同时，类石墨烯能够起到阻隔电解液与锰酸锂接触，降低锰离子在电解液中溶解和自放电效应；另外，前驱体生成类石墨烯均匀分布在锰酸锂颗粒间，减小空隙，增强导电性；有效解决锰酸锂作为正极材料的缺陷，得到高性能的掺杂包覆正极材料。

附图说明

[0023] 图 1 为实施例 1 所制备产品的 SEM 图(扫描电子显微镜图)。

[0024] 图 2 为实施例 1 所制备中间产物的 XRD 图谱(X 射线衍射图谱)。

[0025] 图 3 为实施例 1 所制备产物的 XRD 图谱。

具体实施方式

[0026] 本发明提供一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料及其制备方法，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处

所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0027] 本发明所提供的一种类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法,其中,包括以下步骤:

[0028] A 采用市售二氧化锰和碳酸锂作为前驱体,将二氧化锰和碳酸锂混合均匀,经球磨后在空气氛下高温 600℃ 以上煅烧 20 小时以上,得到锰酸锂粉体;

[0029] B 将类石墨烯前驱体加入到锰酸锂粉体中混合均匀后,在 180℃ 以上恒温固化 2~4 小时,然后研磨,在惰性气氛保护下,500℃ 以上煅烧温度煅烧 1~50 小时,丙烯腈低聚物经煅烧在锰酸锂粉体粒子表面形成碳包覆层,同时对内部包覆锰酸锂起还原作用,得类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体;

[0030] C 再将类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体取出,置于空气氛中,再次在 300℃ ~500℃ 下热处理 1~10 小时得到类石墨烯掺杂包覆锰酸锂复合粉体;由于惰性气氛后处理制备类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体时,类石墨烯前驱体具有还原作用,会使锰酸锂中氧比例降低,通过再次空气氛处理,可以使氧进入锰酸锂,形成结构稳定完善锰酸锂晶体,有效改善样品循环性能。

[0031] 本发明制备方法的步骤 A 中将二氧化锰和碳酸锂混合均匀的过程,按照摩尔比,二氧化锰:碳酸锂为 4:(1~1.2)。当二氧化锰和碳酸锂混合粉体经球磨后,二氧化锰和碳酸锂混合粉体经高温煅烧成为锰酸锂粉体,其煅烧温度为 600~800℃,时间为 20~50 小时。

[0032] 本发明的制备方法中,将丙烯腈低聚物作为类石墨烯前驱体,在步骤 B 中采用球磨的方法将丙烯腈低聚物与锰酸锂粉体混合均匀,按质量比,丙烯腈低聚物:锰酸锂为 (0.01~0.2):1。所述丙烯腈低聚物为液态,相对分子量为 106~5000,随后的固化过程中,其固化的温度优选为 180~240℃。所述煅烧的过程中,所用惰性气氛为氮气或氩气,煅烧温度为 500~750℃,时间为 1~50 小时。

[0033] 步骤 C 中所述空气氛下热处理的过程中,热处理的温度为 300~500℃,时间为 1~10 小时。

[0034] 应用所述的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合正极材料的制备方法制得的类石墨烯包覆掺杂锰酸锂复合粉体,其中,在锰酸锂表面包覆掺杂有类石墨烯层。

[0035] 在步骤 A 中将二氧化锰和碳酸锂混合均匀的过程和步骤 B 中将丙烯腈低聚物加入到锰酸锂粉体中混合均匀的过程,可以添加适量的乙醇等低沸点有机溶剂,便于两种物质的混合均匀;由于乙醇等低沸点有机溶剂最终容易挥发,所以对最终产物并没有影响。

[0036] 下面通过实施例,进一步阐明本发明的突出特点和显著进步,仅在于说明本发明而决不限本本发明。

[0037] 实施例 1

[0038] (1) 将 0.08 摩尔 Li_2CO_3 、0.32 摩尔 MnO_2 与 20ml 无水乙醇混合 (Li:Mn 为 1:4) 在球磨罐中以 400 转 / 分钟球磨 15 小时,取出,在室温下静置 8 小时,取出样品过 200 目筛,在空气氛下于 600℃ 恒温烧结 50 小时,得到锰酸锂。

[0039] (2) 将步骤 (1) 所得锰酸锂中加入液态丙烯腈低聚物 (LANO),其中 LiMnO_4 :LANO 的质量比为 1:0.01,加入适量乙醇作溶剂进行超声分散,结束后室温干燥除去乙醇溶剂。在 180℃ 恒温固化 6 小时,然后研磨,在氮气保护下,500℃ 煅烧温度煅烧 40 小时,得到类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体。

[0040] (3)将(2)所得类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体在空气氛下,300℃恒温烧结 10 小时,得到类石墨烯包覆掺杂锰酸锂粉体材料。

[0041] 实施例 2

[0042] (1)将 0.084 摩尔 Li_2CO_3 、0.32 摩尔 MnO_2 与 20ml 无水乙醇混合(Li :Mn 为 1.05:4)在球磨罐中以 400 转 / 分钟球磨 15 小时,取出,在室温下静置 8 小时,取出样品过 200 目筛,在空气氛下于 650℃恒温烧结 45 小时,得到锰酸锂。

[0043] (2)将步骤(1)所得锰酸锂中加入液态丙烯腈低聚物(LANO),其中 LiMnO_4 :LANO 的质量比为 1:0.05,加入适量乙醇作溶剂进行超声分散,结束后室温干燥除去乙醇溶剂。在 200 °C 恒温固化 4 小时,然后研磨,在氮气保护下,550℃锻烧温度锻烧 8 小时,得到类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体。

[0044] (3)将(2)所得类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体在空气氛下,400℃恒温烧结 8 小时,得到类石墨烯包覆掺杂锰酸锂粉体材料。

[0045] 实施例 3

[0046] (1)将 0.088 摩尔 Li_2CO_3 、0.32 摩尔 MnO_2 与 20ml 无水乙醇混合(Li :Mn 为 1.1:4)在球磨罐中以 400 转 / 分钟球磨 15 小时,取出,在室温下静置 8 小时,取出样品过 200 目筛,在空气氛下于 700℃恒温烧结 40 小时,得到锰酸锂。

[0047] (2)将步骤(1)所得锰酸锂中加入液态丙烯腈低聚物(LANO),其中 LiMnO_4 :LANO 的质量比为 1:0.05,加入适量乙醇作溶剂进行超声分散,结束后室温干燥除去乙醇溶剂。在 180℃恒温固化 6 小时,然后研磨,在氮气保护下,600℃锻烧温度锻烧 30 小时,得到类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体。

[0048] (3)将(2)所得类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体在空气氛下,400℃恒温烧结 6 小时,得到类石墨烯包覆掺杂锰酸锂粉体材料。

[0049] 实施例 4

[0050] (1)将 0.092 摩尔 Li_2CO_3 、0.32 摩尔 MnO_2 与 20ml 无水乙醇混合(Li :Mn 为 1.15:4)在球磨罐中以 400 转 / 分钟球磨 15 小时,取出,在室温下静置 8 小时,取出样品过 200 目筛,在空气氛下于 750℃恒温烧结 35 小时,得到锰酸锂。

[0051] (2)将步骤(1)所得锰酸锂中加入液态丙烯腈低聚物(LANO),其中 LiMnO_4 :LANO 的质量比为 1:0.1,加入适量乙醇作溶剂进行超声分散,结束后室温干燥除去乙醇溶剂。在 220 °C 恒温固化 3 小时,然后研磨,在氮气保护下,650℃锻烧温度锻烧 25 小时,得到类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体。

[0052] (3)将(2)所得类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体在空气氛下,450℃恒温烧结 4 小时,得到类石墨烯包覆掺杂锰酸锂粉体材料。

[0053] 实施例 5

[0054] (1)将 0.096 摩尔 Li_2CO_3 、0.32 摩尔 MnO_2 与 20ml 无水乙醇混合(Li :Mn 为 1.2:4)在球磨罐中以 400 转 / 分钟球磨 15 小时,取出,在室温下静置 8 小时,取出样品过 200 目筛,在空气氛下于 800℃恒温烧结 30 小时,得到锰酸锂。

[0055] (2)将步骤(1)所得锰酸锂中加入液态丙烯腈低聚物(LANO),其中 LiMnO_4 :LANO 的质量比为 1:0.15,加入适量乙醇作溶剂进行超声分散,结束后室温干燥除去乙醇溶剂。在 220 °C 恒温固化 3 小时,然后研磨,在氮气保护下,700℃锻烧温度锻烧 10 小时,得到类石

墨烯 / 锰酸锂复合粉体。

[0056] (3)将(2)所得类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体在空气氛下,500℃恒温烧结 2 小时,得到类石墨烯包覆掺杂锰酸锂粉体材料。

[0057] 实施例 6

[0058] (1)将 0.08 摩尔 Li_2CO_3 、0.32 摩尔 MnO_2 与 20ml 无水乙醇混合(Li :Mn 为 1:4)在球磨罐中以 400 转 / 分钟球磨 15 小时,取出,在室温下静置 8 小时,取出样品过 200 目筛,在空气氛下于 750℃恒温烧结 30 小时,得到锰酸锂。

[0059] (2)将步骤(1)所得锰酸锂中加入液态丙烯腈低聚物(LANO),其中 LiMnO_4 :LANO 的质量比为 1:0.02,加入适量乙醇,超声分散均匀,蒸发溶剂,室温干燥。在 220℃恒温固化 3 小时,然后研磨,在氮气保护下,750℃锻烧温度锻烧 1 小时,得到类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体。

[0060] (3)将(2)所得类石墨烯 / 锰酸锂复合粉体在空气氛下,500℃恒温烧结 1 小时,得到类石墨烯包覆掺杂锰酸锂粉体材料。

[0061] 综合上述实施例,进一步采用例 1~6 所制备样品进行电池制备:

[0062] (1) 电池的制备

[0063] 正极的制备

[0064] 分别将 0.4 克由实施例 1~5 制得的正极活性物质锰酸锂复合粉体材料、0.05 克粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)和 0.05 克导电剂乙炔黑混合研磨均匀,加入 5 克 N-甲基吡咯烷酮,搅拌形成均匀正极浆料。

[0065] 将该正极浆料均匀的涂覆在 20 微米的铝箔上,然后在 65℃下烘干,冲片,制得直径为 14mm 的正极圆片,其中含有约 2 毫克活性锰酸锂。

[0066] 负极采用市售锂离子电池专用锂片。

[0067] 电池的装配

[0068] 采用纽扣电池 2032 组装测试材料性能,装配顺序为负极壳 - 弹片 - 垫片 - 锂片 - 电解液 - 隔膜 - 电解液 - 正极片 - 垫片 - 正极壳,再将组装好电池进行封装,整个过程均在手套箱中完成。

[0069] (2) 电池性能测试

[0070] 循环性能测试:将上述制得锂离子 2032 电池分别放在测试系统上,静置 1 分钟后先以 0.1C 进行恒流充电至上限电压 4.4 伏,再静置 1 分钟,接着以 0.1C 恒流放电至 3.0V,记录电池的首次放电容量,然后重复上述步骤 50 次,记录电池的放电容量,由下式计算容量保持率: N 次容量保持率 = (第 N 次循环放电容量 / 首次循环放电容量) \times 100

[0071] 结果如下表 1 所示:

[0072] 表 1

[0073]

实施例编号	电池编号	初始放电比容量 (mAh/g)	循环 50 次容量保持率 (%)
实施例 1	A1	121.3	96.7
实施例 2	A2	109.1	94.9
实施例 3	A3	123.6	94.7
实施例 4	A4	115.9	97.2
实施例 5	A5	127	96.1
实施例 6	A6	140.4	95.5

[0074] 附图解析以实施例 1 为例

[0075] 图 1 为实施例 1 所制备产物类石墨烯掺杂包覆锰酸锂粉体的放大 10000 倍的扫描电镜照片;从图中可以看出,类石墨烯掺杂锰酸锂结晶颗粒大小均一,颗粒粒径分布小。

[0076] 图 2 为实施例 1 所制备中间产物锰酸锂产品的 XRD 图谱;由图知制备锰酸锂具有标准尖晶石结构,结晶度高。

[0077] 图 3 为实施例 1 所制备产物类石墨烯掺杂包覆锰酸锂的 XRD 图谱;由图知,其结晶结构与强度均发生变化,类石墨烯前驱体具有还原作用,且生成类石墨烯具有包覆作用,对其 XRD 峰强有影响,致使锰酸锂衍射峰强度减弱。

[0078] 由上述实施例的结果可知,在不同的反应条件下,均可得类石墨烯包覆掺杂锰酸锂正极材料,且材料具有良好电化学性能,从表 1 数据可知由本发明方法制备得到的锰酸锂制成的电池初始放电比容量较高,而且其 50 次循环容量保持率均在 94% 以上,这远高于现有技术所制备锰酸锂容量保持率,能够确实有效的解决锰酸锂正极材料的应用缺陷。

[0079] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

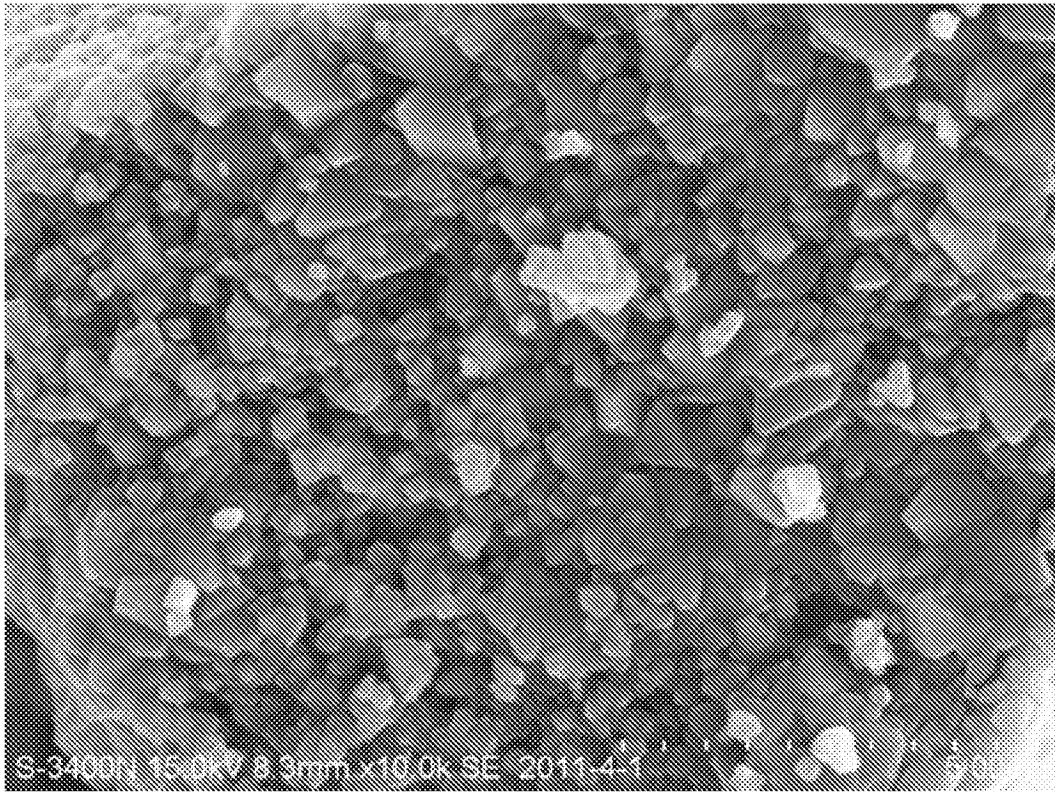


图 1

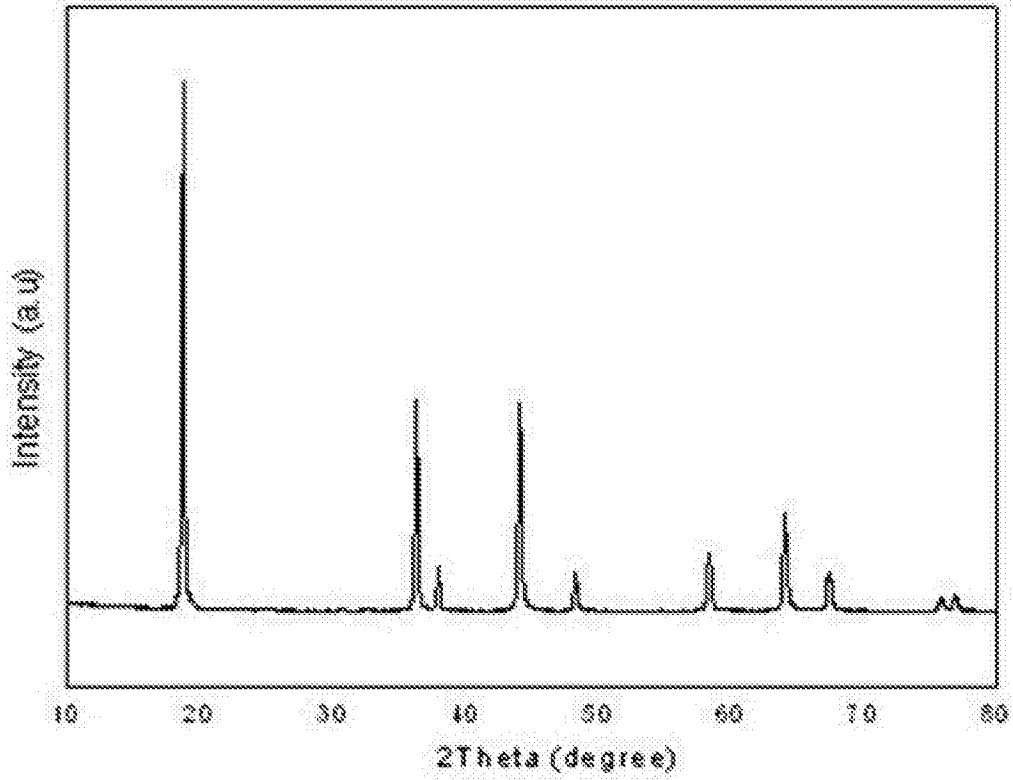


图 2

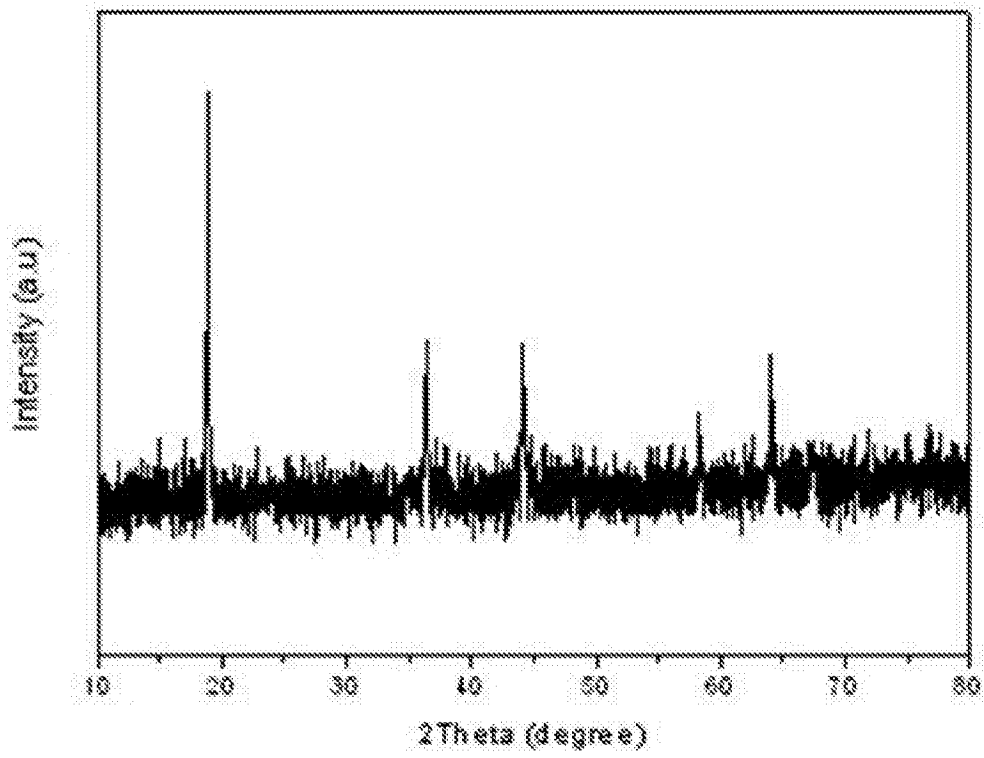


图 3