



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920948 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710265332.6

(22)申请日 2017.04.21

(71)申请人 常州市好利莱光电科技有限公司

地址 213154 江苏省常州市罗溪镇空港产业
园旺财路10号

(72)发明人 张军 杨阳 李雪晴

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司
11403

代理人 马骁

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种锰酸锂复合正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明属于材料合成技术领域,具体涉及一种锰酸锂复合正极材料的制备方法。本发明以石墨粉为原料,经预氧化处理后再经浓硫酸、高锰酸钾等氧化制得氧化石墨烯片,并将其配置成分散液,再在分散液中通过氧化石墨烯片控制产物的尺寸和形貌,制得形貌均匀的径向纳米尺寸的正极材料前驱体,最后烧结成型,制得锰酸锂复合正极材料。本发明利用石墨烯良好的导电性、机械性和化学稳定性作为保护层掺插在锰酸锂镍的结构中,缩短电极反应中电子和锂离子的传输距离,提高锂离子脱出和嵌入的速度,缓冲锰酸锂充放电过程中的体积膨胀,增加锰酸锂的循环稳定性、降低容量衰退。

1. 一种锰酸锂复合正极材料的制备方法,其特征在于具体制备步骤为:

(1) 取石墨粉、过硫酸钾、五氧化二磷与浓硫酸混合,在75~80℃下反应4~5h,随后过滤得滤饼,将滤饼洗涤干燥后得预氧化石墨;

(2) 将预氧化石墨、高锰酸钾与浓硫酸混合反应2~3h,再加入等量的去离子水继续搅拌2~3h,得反应液;

(3) 将反应液加水稀释后加入双氧水,搅拌反应1~2h,再加入盐酸,继续搅拌1~2h后静置20~24h,离心分离得沉淀,将沉淀洗涤干燥得氧化石墨烯片;

(4) 将氧化石墨烯片超声分散在去离子水中,得氧化石墨烯片分散液,再加入醋酸锰、醋酸镍、单水氢氧化锂、柠檬酸溶液,在80~85℃下反应3~5h后,用氨水调节pH至中性,搅拌反应1~2h后静置3~5h,过滤得滤渣,将滤渣干燥得正极材料前驱体;

(5) 将正极材料前驱体煅烧球磨过筛,得锰酸锂复合正极材料。

2. 如权利要求1所述的一种锰酸锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的石墨粉、过硫酸钾、五氧化二磷、浓硫酸的重量份为5~6份石墨粉,6~7份过硫酸钾,6~7份五氧化二磷,55~65份质量分数为95~98%硫酸。

3. 如权利要求1所述的一种锰酸锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的预氧化石墨、高锰酸钾与浓硫酸的重量份为4~5份预氧化石墨,3~4份高锰酸钾,55~75份质量分数为95~98%硫酸。

4. 如权利要求1所述的一种锰酸锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述的双氧水的质量分数为20~30%,使用量为预氧化石墨质量的1.0~1.6倍。

5. 如权利要求1所述的一种锰酸锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述的盐酸的质量分数为30~35%,使用量为预氧化石墨质量的2.0~3.2倍。

6. 如权利要求1所述的一种锰酸锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述的氧化石墨烯片、去离子水、醋酸锰、醋酸镍、单水氢氧化锂、柠檬酸溶液的重量份为2~3份氧化石墨烯片,200~300份去离子水,26~39份醋酸锰,8.8~13.2份醋酸镍,5.9~8.8份单水氢氧化锂,350~600份质量分数为10~15%柠檬酸溶液。

7. 如权利要求1所述的一种锰酸锂复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)所述的煅烧过程为将正极材料前驱体装入马弗炉中,在氮气氛围下加热至450~550℃煅烧3~5h,再加热至850~950℃煅烧18~20h。

一种锰酸锂复合正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料合成技术领域,具体涉及一种锰酸锂复合正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着科技的高速发展,锂离子电池的发展和应用也越来越广泛,同时对锂离子电池的要求也逐步在提高。由于锰酸锂具备安全性能好、耐过充性能佳、大电流充放电性能优越、环境友好等优点,成为了动力锂离子电池的首选材料之一。

[0003] 锂离子电池作为铅酸电池、镍镉电池和镍氢电池之后的又一种二次电池,具有无记忆效应、工作电压高、自放电率小等显著优点,已在高能电池领域中得到广泛应用,并且逐渐扩展到动力电池领域。

[0004] 在锂离子电池组成中,正极材料决定着电池的主要性能。作为目前商用锂离子电池正极材料中的一种,尖晶石锰酸锂因其独特的三维隧道结构而具有优异的倍率性能,同时还具有原料来源广、无毒性、安全性能好、放电平台电压较高等诸多优点,一直备受关注。但现有锰酸锂正极材料能量密度低、高温循环性能差的缺点严重制约了其作为动力电池的进一步发展。

[0005] 锰酸锂能量密度低是由于其较低的可逆比容量造成的。一般地,电池在首次充放电时会因在电池负极形成固体电解质界面(SEI)膜,该SEI膜形成过程不可逆,消耗了正极材料中的部分锂源,严重限制了正极材料的利用率,降低锂离子电池的实际可逆比容量和循环性能。由此可见,研究开发一种能量密度高,高温循环性能好的锰酸锂正极材料具有重要的现实意义。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题:针对现有的锰酸锂正极材料能量密度低、高温循环性能差,导致形成的固体电解质界面膜消耗了正极材料中的部分锂源,造成了正极材料的利用率下降,降低锂离子电池的实际可逆比容量和循环性能的缺陷,提供了一种锰酸锂复合正极材料的方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用如下所述的技术方案:

(1)取石墨粉、过硫酸钾、五氧化二磷与浓硫酸混合,在75~80℃下反应4~5h,随后过滤得滤饼,将滤饼洗涤干燥后得预氧化石墨;

(2)将预氧化石墨、高锰酸钾与浓硫酸混合反应2~3h,再加入等量的去离子水继续搅拌2~3h,得反应液;

(3)将反应液加水稀释后加入双氧水,搅拌反应1~2h,再加入盐酸,继续搅拌1~2h后静置20~24h,离心分离得沉淀,将沉淀洗涤干燥得氧化石墨烯片;

(4)将氧化石墨烯片超声分散在去离子水中,得氧化石墨烯片分散液,再加入醋酸锰、醋酸镍、单水氢氧化锂、柠檬酸溶液,在80~85℃下反应3~5h后,用氨水调节pH至中性,搅拌反应1~2h后静置3~5h,过滤得滤渣,将滤渣干燥得正极材料前驱体;

(5) 将正极材料前驱体煅烧球磨过筛,得锰酸锂复合正极材料。

[0008] 步骤(1)所述的石墨粉、过硫酸钾、五氧化二磷、浓硫酸的重量份为5~6份石墨粉,6~7份过硫酸钾,6~7份五氧化二磷,55~65份质量分数为95~98%硫酸。

[0009] 步骤(2)所述的预氧化石墨、高锰酸钾与浓硫酸的重量份为4~5份预氧化石墨,3~4份高锰酸钾,55~75份质量分数为95~98%硫酸。

[0010] 步骤(3)所述的双氧水的质量分数为20~30%,使用量为预氧化石墨质量的1.0~1.6倍。

[0011] 步骤(3)所述的盐酸的质量分数为30~35%,使用量为预氧化石墨质量的2.0~3.2倍。

[0012] 步骤(4)所述的氧化石墨烯片、去离子水、醋酸锰、醋酸镍、单水氢氧化锂、柠檬酸溶液的重量份为2~3份氧化石墨烯片,200~300份去离子水,26~39份醋酸锰,8.8~13.2份醋酸镍,5.9~8.8份单水氢氧化锂,350~600份质量分数为10~15%柠檬酸溶液。

[0013] 步骤(5)所述的煅烧过程为将正极材料前驱体装入马弗炉中,在氮气氛围下加热至450~550℃煅烧3~5h,再加热至850~950℃煅烧18~20h。

[0014] 本发明的有益技术效果是:本发明以石墨粉为原料,经预氧化处理后再经浓硫酸、高锰酸钾等氧化制得氧化石墨烯片,并将其配置成分散液,再在分散液中通过氧化石墨烯片控制产物的尺寸和形貌,制得形貌均匀的径向纳米尺寸的正极材料前驱体,最后烧结成型,制得锰酸锂复合正极材料。本发明利用石墨烯良好的导电性、机械性和化学稳定性作为保护层掺插在锰酸锂镍的结构中,缩短电极反应中电子和锂离子的传输距离,提高锂离子脱出和嵌入的速度,缓冲锰酸锂充放电过程中的体积膨胀,增加锰酸锂的循环稳定性、降低容量衰退,首次放电比容量为120~130mAh/g,高温循环性能良好,在45~70℃的条件下,经100~120个循环容量保持率为89.5~95.6%,利用率较现有的锰酸锂正极材料提高了20~25%。

具体实施方式

[0015] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0016] 称取5~6g石墨粉、6~7g过硫酸钾、6~7g五氧化二磷与32~35mL质量分数为98%硫酸溶液混合,在75~80℃恒温水浴下,以200~300r/min搅拌4~5h,随后加入去离子水稀释至2~3L,并用200~300nm孔径超滤膜进行抽滤,用去离子水洗涤滤饼3~5次,再将滤饼自然风干,得预氧化石墨;称取4~5g预氧化石墨,3~4g高锰酸钾,与30~40mL质量分数为98%硫酸溶液在冰水浴下混合,以150~180r/min搅拌15~20min,随后加热至30~40℃,继续搅拌2~3h,再加入60~90mL去离子水,继续搅拌2~3h,冷却至室温后,得反应液;向反应液中加入200~240mL去离子水,5~6mL质量分数为30%过氧化氢溶液,以200~300r/min搅拌1~2h,再加入10~12mL质量分数为35%盐酸,继续搅拌1~2h后静置20~24h,随后转入离心机中,以5000~6000r/min离心分离10~15min,得沉淀,并用去离子水洗涤沉淀至洗涤液呈中性,再将沉淀置于干燥箱中,在60~70℃干燥3~4h,得氧化石墨烯片;称取2~3g氧化石墨烯片加入200~300mL去离子水中,以500W超声波超声分散30~50min,得氧化石墨烯片分散液,加入26~39g醋酸锰,8.8~13.2g醋酸镍,以300~400r/min搅拌20~30min,再加入

5.9~8.8g单水氢氧化锂,380~570mL质量分数为15%柠檬酸溶液,继续搅拌20~30min后,在80~85℃恒温水浴下保温反应3~5h,得混合液,用质量分数为10%氨水调节混合液pH至中性,继续搅拌1~2h后静置3~5h,随后过滤,得滤渣,将滤渣置于干燥箱中,在105~110℃下干燥至恒重,得正极材料前驱体;将正极材料前驱体装入马弗炉中,在氮气氛围下加热至450~550℃煅烧3~5h,再加热至850~950℃煅烧18~20h,冷却至室温后转入球磨机中,以200~300r/min球磨3~4h,过300目筛,得锰酸锂复合正极材料。

[0017] 实例1

称取5g石墨粉、6g过硫酸钾、6g五氧化二磷与32mL质量分数为98%硫酸溶液混合,在75℃恒温水浴下,以200r/min搅拌4h,随后加入去离子水稀释至2L,并用200nm孔径超滤膜进行抽滤,用去离子水洗涤滤饼3次,再将滤饼自然风干,得预氧化石墨;称取4g预氧化石墨,3g高锰酸钾,与30mL质量分数为98%硫酸溶液在冰水浴下混合,以150r/min搅拌15min,随后加热至30℃,继续搅拌2h,再加入60mL去离子水,继续搅拌2h,冷却至室温后,得反应液;向反应液中加入200mL去离子水,5mL质量分数为30%过氧化氢溶液,以200r/min搅拌1h,再加入10mL质量分数为35%盐酸,继续搅拌1h后静置20h,随后转入离心机中,以5000r/min离心分离10min,得沉淀,并用去离子水洗涤沉淀至洗涤液呈中性,再将沉淀置于干燥箱中,在60℃干燥3h,得氧化石墨烯片;称取2g氧化石墨烯片加入200mL去离子水中,以500W超声波超声分散30min,得氧化石墨烯片分散液,加入26g醋酸锰,8.8g醋酸镍,以300r/min搅拌20min,再加入5.9g单水氢氧化锂,380mL质量分数为15%柠檬酸溶液,继续搅拌20min后,在80℃恒温水浴下保温反应3h,得混合液,用质量分数为10%氨水调节混合液pH至中性,继续搅拌1h后静置3h,随后过滤,得滤渣,将滤渣置于干燥箱中,在105℃下干燥至恒重,得正极材料前驱体;将正极材料前驱体装入马弗炉中,在氮气氛围下加热至450℃煅烧3h,再加热至850℃煅烧18h,冷却至室温后转入球磨机中,以200r/min球磨3h,过300目筛,得锰酸锂复合正极材料。

[0018] 取45mg本发明所得的锰酸锂复合正极材料,加入8mg乙炔黑和5mg聚四氟乙烯,搅拌混合均匀并压制直径为4mm的极片,在100℃下干燥8h,随后放入手套箱中封装电池,静置12h即可,经检测,本发明所得的锰酸锂复合正极材料结构稳定,首次放电比容量为120mAh/g,在45℃的条件下,经100个循环容量保持率为89.5%,利用率较现有的锰酸锂正极材料提高了20%。

[0019] 实例2

称取6g石墨粉、7g过硫酸钾、7g五氧化二磷与35mL质量分数为98%硫酸溶液混合,在80℃恒温水浴下,以300r/min搅拌5h,随后加入去离子水稀释至3L,并用300nm孔径超滤膜进行抽滤,用去离子水洗涤滤饼5次,再将滤饼自然风干,得预氧化石墨;称取5g预氧化石墨,4g高锰酸钾,与40mL质量分数为98%硫酸溶液在冰水浴下混合,以180r/min搅拌20min,随后加热至40℃,继续搅拌3h,再加入90mL去离子水,继续搅拌3h,冷却至室温后,得反应液;向反应液中加入240mL去离子水,6mL质量分数为30%过氧化氢溶液,以300r/min搅拌2h,再加入12mL质量分数为35%盐酸,继续搅拌2h后静置24h,随后转入离心机中,以6000r/min离心分离15min,得沉淀,并用去离子水洗涤沉淀至洗涤液呈中性,再将沉淀置于干燥箱中,在70℃干燥4h,得氧化石墨烯片;称取3g氧化石墨烯片加入300mL去离子水中,以500W超声波超声分散50min,得氧化石墨烯片分散液,加入39g醋酸锰,13.2g醋酸镍,以400r/min搅拌

30min,再加入8.8g单水氢氧化锂,570mL质量分数为15%柠檬酸溶液,继续搅拌30min后,在85℃恒温水浴下保温反应5h,得混合液,用质量分数为10%氨水调节混合液pH至中性,继续搅拌2h后静置5h,随后过滤,得滤渣,将滤渣置于干燥箱中,在110℃下干燥至恒重,得正极材料前驱体;将正极材料前驱体装入马弗炉中,在氮气氛围下加热至550℃煅烧5h,再加热至950℃煅烧20h,冷却至室温后转入球磨机中,以300r/min球磨4h,过300目筛,得锰酸锂复合正极材料。

[0020] 取55mg本发明所得的锰酸锂复合正极材料,加入10mg乙炔黑和7mg聚四氟乙烯,搅拌混合均匀并压制成直径为6mm的极片,在110℃下干燥12h,随后放入手套箱中封装电池,静置15h即可,经检测,本发明所得的锰酸锂复合正极材料结构稳定,首次放电比容量为130mAh/g,在70℃的条件下,经120个循环容量保持率为95.6%,利用率较现有的锰酸锂正极材料提高了25%。

[0021] 实例3

称取5g石墨粉、6g过硫酸钾、6g五氧化二磷与34mL质量分数为98%硫酸溶液混合,在78℃恒温水浴下,以250r/min搅拌4.5h,随后加入去离子水稀释至2.5L,并用250nm孔径超滤膜进行抽滤,用去离子水洗涤滤饼4次,再将滤饼自然风干,得预氧化石墨;称取4g预氧化石墨,3g高锰酸钾,与35mL质量分数为98%硫酸溶液在冰水浴下混合,以165r/min搅拌18min,随后加热至35℃,继续搅拌2.5h,再加入75mL去离子水,继续搅拌2.5h,冷却至室温后,得反应液;向反应液中加入220mL去离子水,5mL质量分数为30%过氧化氢溶液,以250r/min搅拌1.5h,再加入11mL质量分数为35%盐酸,继续搅拌1.5h后静置22h,随后转入离心机中,以5500r/min离心分离12min,得沉淀,并用去离子水洗涤沉淀至洗涤液呈中性,再将沉淀置于干燥箱中,在65℃干燥3.5h,得氧化石墨烯片;称取2g氧化石墨烯片加入250mL去离子水中,以500W超声波超声分散40min,得氧化石墨烯片分散液,加入33g醋酸锰,11g醋酸镍,以350r/min搅拌25min,再加入7.4g单水氢氧化锂,465mL质量分数为15%柠檬酸溶液,继续搅拌25min后,在83℃恒温水浴下保温反应4h,得混合液,用质量分数为10%氨水调节混合液pH至中性,继续搅拌1.5h后静置4h,随后过滤,得滤渣,将滤渣置于干燥箱中,在108℃下干燥至恒重,得正极材料前驱体;将正极材料前驱体装入马弗炉中,在氮气氛围下加热至500℃煅烧4h,再加热至900℃煅烧19h,冷却至室温后转入球磨机中,以250r/min球磨3.5h,过300目筛,得锰酸锂复合正极材料。

[0022] 取50mg本发明所得的锰酸锂复合正极材料,加入9mg乙炔黑和6mg聚四氟乙烯,搅拌混合均匀并压制成直径为5mm的极片,在105℃下干燥10h,随后放入手套箱中封装电池,静置13.5h即可,经检测,本发明所得的锰酸锂复合正极材料结构稳定,首次放电比容量为125mAh/g,在52℃的条件下,经110个循环容量保持率为92.6%,利用率较现有的锰酸锂正极材料提高了23%。