



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106938845 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(21)申请号 201710141762.7

(22)申请日 2017.03.10

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 张震 颜春苗

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 陈文姬

(51)Int.Cl.

C01B 32/23(2017.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

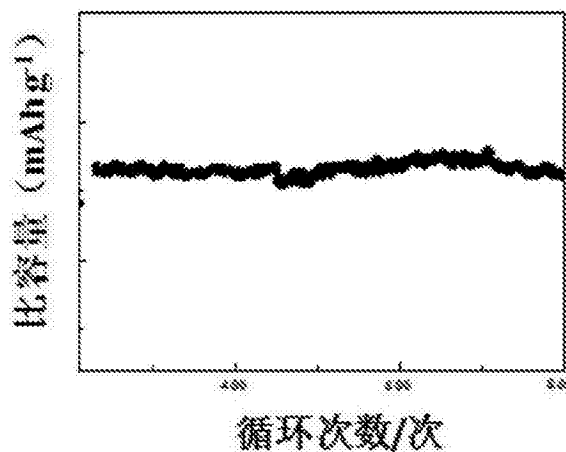
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种用于锂离子电池的氧化石墨正极材料及制备方法、锂离子电池正极的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,包括以下步骤:(1)将石墨、硝酸钠分散在浓硫酸中得到混合液;(2)在搅拌条件中,加入高锰酸钾,反应1-3h,后升温至30-50℃,反应1-3h;(3)在溶液中加入蒸馏水,将温度升高到70-100℃反应15~60min;(4)待溶液温度降到60℃时,在搅拌条件下加入H₂O₂溶液,将悬浮液静置,清洗,得到料浆;(5)将料浆经过冷冻干燥得到氧化石墨产品。本发明还公开了用于锂离子电池的氧化石墨正极材料及锂离子电池正极的制备方法。本发明的氧化石墨材料用于锂离子电池正极,具有优异的电化学性能,容量保持率高。



1. 一种用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 在冰浴条件下,将石墨、硝酸钠分散在浓硫酸中得到混合液;其中,石墨、硝酸钠质量和浓硫酸体积比为1g:1g:15~75mL;
 - (2) 在搅拌条件中,加入高锰酸钾,反应1~3h,后升温至30~50℃,反应1~3h;其中,其中,所述石墨高与锰酸钾的质量比为1:10;
 - (3) 在步骤(2)反应后的溶液中加入蒸馏水,将温度升高到70~100℃反应15~60min;
 - (4) 待步骤(3)反应后的溶液温度降到60℃时,在搅拌条件下加入H₂O₂溶液,之后将悬浮液静置,用蒸馏水清洗直至上清液的电导率等于蒸馏水的电导率,得到料浆;
 - (5) 将步骤(4)得到的料浆经过冷冻干燥得到氧化石墨产品。
2. 根据权利要求1所述的用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述搅拌条件,具体为:搅拌速率为100~500r/min。
3. 根据权利要求1所述的用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)在步骤(2)反应后的溶液中加入蒸馏水,具体为:按所述石墨的质量和蒸馏水的体积之比为1g:50~100mL,在步骤(2)反应后的溶液中加入蒸馏水。
4. 根据权利要求1所述的用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述在搅拌条件下加入H₂O₂溶液,具体为:所述在搅拌条件下加入质量浓度为15~45%的H₂O₂溶液,其中,所述石墨的质量与过氧化氢溶液的体积之比为1g:10~30mL。
5. 根据权利要求1或4所述的用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述搅拌条件,具体为:搅拌速率为100~500r/min。
6. 根据权利要求1或4所述的用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)所述冷冻干燥,具体为:冷冻干燥的温度为-70~-50℃。
7. 权利要求1~6任一项所述的用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法制备得到的氧化石墨正极材料。
8. 锂离子电池的正极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将权利要求7所述的氧化石墨材料与导电剂、粘合剂以(70~90):(15~5):(15~5)的比例混合制浆,涂布在铝箔上,得到锂离子电池正极。
9. 根据权利要求8所述的锂离子电池的正极的制备方法,其特征在于,所述导电剂为乙炔黑。
10. 根据权利要求8所述的锂离子电池的正极的制备方法,其特征在于,所述粘合剂为PVDF。

一种用于锂离子电池的氧化石墨正极材料及制备方法、锂离子电池正极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料的技术领域,特别涉及一种用于锂离子电池的氧化石墨正极材料及制备方法、锂离子电池正极的制备方法。

背景技术

[0002] 对于电池、超级电容器等新型储能设备来说,除材料的储能性能外,更注重材料本身是否属于环境友好型材料。目前,大多数的锂离子电池正极材料以过渡金属氧化物、混合金属氧化物和磷酸盐(LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 LiFePO_4)为主,由于其分子量比较大,使得电池的理论比容量较小。同时Ni,Co等都属于重金属,过度开采,资源越来越少,使得锂离子电池正极比较昂贵,因此急需寻找新型的锂离子电池正极材料。

[0003] 近年来,一些新型的锂离子电池正极材料引起了极大的关注。如导电聚合物、有机羰基/硫化合物等材料。在锂离子电池中,氧化石墨大都以超声分散后制得的石墨烯作为添加剂来改善被研究材料的电化学性能。例如,戴丽琴等人的文章,介绍了水热辅助溶胶凝胶法成功合成了石墨烯- $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 锂离子电池复合正极材料,并研究其电化学性能;例如周明杰等人申请专利(专利申请号201210088174.9),介绍了一种氧化石墨/氧化石墨烯复合材料,应用于电池正极及电容器电池正极。前期的重点研究都是以氧化石墨经过处理后的材料作为锂离子电池正极材料的载体,但是单纯将氧化石墨作为锂离子电池正极材料的研究还很少,同时对于不同条件下制备的氧化石墨对于电池性能的影响也不明确。

[0004] 氧化石墨,作为一种有机碳材料,具有比表面积大、导电率高,化学和环境稳定性好的特点,一直被广泛用于太阳能电池、锂离子电池和电容器领域。氧化石墨层上含有大量的羟基、羧基、环氧基和羰基,这些含氧官能团能与锂在较高电势下发生氧化还原反应。但是由于存在不可逆含氧官能团,组装成电池的正极材料,存在容量衰减快,稳定性差等缺点。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的上述缺点与不足,本发明的目的在于提供一种用于锂离子电池的氧化石墨正极材料,具有可逆比容量高,循环寿命超长,环保无毒的特点。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法。

[0007] 本发明的再一目的在于提供锂离子电池正极的制备方法。

[0008] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0009] 一种用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 在冰浴条件下,将石墨、硝酸钠分散在浓硫酸中得到混合液;其中,石墨、硝酸钠质量和浓硫酸体积比为1g:1g:15~75mL;

[0011] (2) 在搅拌条件中,加入高锰酸钾,反应1~3h,后升温至30~50℃,反应1~3h;其中,所述石墨高与锰酸钾的质量比为1:10;

[0012] (3) 在步骤(2)反应后的溶液中加入蒸馏水,将温度升高到70~100℃反应15~60min;

[0013] (4) 待步骤(3)反应后的溶液温度降到60℃时,在搅拌条件下加入H₂O₂溶液,之后将悬浮液静置,用蒸馏水清洗直至上清液的电导率等于蒸馏水的电导率,得到料浆;

[0014] (5) 将步骤(4)得到的料浆经过冷冻干燥得到氧化石墨产品。

[0015] 步骤(2)所述搅拌条件,具体为:搅拌速率为100~500r/min。

[0016] 步骤(3)在步骤(2)反应后的溶液中加入蒸馏水,具体为:按所述石墨的质量和蒸馏水的体积之比为1g:50~100mL,在步骤(2)反应后的溶液中加入蒸馏水。

[0017] 步骤(4)所述在搅拌条件下加入H₂O₂溶液,具体为:所述在搅拌条件下加入质量浓度为15~45%的H₂O₂溶液,其中,所述石墨的质量与过氧化氢溶液的体积之比为1g:10~30mL。

[0018] 步骤(4)所述搅拌条件,具体为:搅拌速率为100~500r/min。

[0019] 步骤(5)所述冷冻干燥,具体为:冷冻干燥的温度为-70~-50℃。

[0020] 所述的用于锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法制备得到的氧化石墨正极材料。

[0021] 锂离子电池的正极的制备方法,包括以下步骤:将所述的氧化石墨材料与导电剂、粘合剂以(70~90):(15~5):(15~5)的比例混合制浆,涂布在铝箔上,得到锂离子电池正极。

[0022] 所述导电剂为乙炔黑。

[0023] 所述粘合剂为PVDF。

[0024] 本发明的原理如下:

[0025] 氧化石墨层上含有大量的羟基、羧基、环氧基和羰基,这些含氧官能团能与锂在较高电势下发生氧化还原反应。但是由于存在不可逆含氧官能团,组装成电池的正极材料,存在容量衰减快,稳定性差等缺点。本发明通过严格控制制备过程中的工艺条件,改变可逆含氧官能团的量,进而改善电池材料的性能。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0027] (1) 本发明的上述锂离子电池的氧化石墨正极材料的制备方法,通过严格控制工艺条件,调整氧化石墨层上羰基和环氧的含量,大大提高了材料的可逆容量,解决了稳定性差的问题。

[0028] (2) 本发明合成的氧化石墨材料作为锂离子电池正极材料,大大简化了制备工艺,具有优异的电化学性能,实现了电池长时间的循环。

附图说明

[0029] 图1为本发明实施例3所得氧化石墨的扫描电镜图。

[0030] 图2为本发明实施例7所得氧化石墨的扫描电镜图。

[0031] 图3为本发明实施例7所得氧化石墨的长周期循环性能图。

具体实施方式

[0032] 下面结合实施例,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0033] 实施例1

[0034] 称取2g天然鳞片石墨、2g硝酸钠和90mL质量分数为98%的浓硫酸于500mL烧杯中，在<5℃冰浴中以100r/min的速率充分搅拌，缓慢加入10g高锰酸钾，低温反应1h后，中温32℃反应1h，之后在反应液中缓慢加入200mL蒸馏水，反应过程会伴随有紫红色气体产生，之后又将温度升高到70℃，反应0.5h；待反应物温度降到60℃，加入40mL质量分数为15%的过氧化氢，之后停止搅拌，静置分层，用蒸馏水洗涤，直至上清液的电导率接近蒸馏水，将料浆在-50℃冷冻干燥得到氧化石墨样品1；热重分析(TGA)测定氧化石墨的失重率 w ，计算公式为： $w = (W_{(0-100)} - W_{(100-500)}) / W_{\text{总}} \times 100\%$ ，式中 $W_{(0-100)}$ 表示试样100℃以下的失重重量， $W_{(100-500)}$ 表示试样100-500℃的失重重量， $W_{\text{总}}$ 表示试样总重量，测试结果见表1。

[0035] 称取0.15g上述氧化石墨粉体、0.017g乙炔黑、0.088g PVDF，混合研磨后转入小玻璃瓶中，加入2mL NMP，磁力搅拌4h，将材料涂布在铝片上制成电极，采用金属锂箔作为对电极在手套箱中组装成CR2016型纽扣电池。本实施例制备的电池在搁置12h后，采用电池测试仪(深圳新威)，测试温度为室温，放电截止电压为1.5V，充电电压为4.2V的情况下，对其进行充放电性能、循环性能和倍率性能，测试结果见表1。

[0036] 实施例2

[0037] 称取2g天然鳞片石墨、2g硝酸钠和30mL质量分数为98%的浓硫酸于500mL烧杯中，在<5℃冰浴中以300r/min的速率充分搅拌，缓慢加入10g高锰酸钾，低温反应1h后，中温40℃反应2h，之后在反应液中缓慢加入200mL蒸馏水，反应过程会伴随有紫红色气体产生，之后又将温度升高到85℃，反应0.5h；待反应物温度降到60℃，加入60mL质量分数为15%过氧化氢，之后停止搅拌，静置分层，用蒸馏水洗涤，直至上清液的电导率接近蒸馏水，将料浆于-70℃冷冻干燥得到氧化石墨样品2；热重分析(TGA)测定氧化石墨的失重率 w ，失重率测试结果见表1。

[0038] 称取0.15g上述氧化石墨粉体、0.032g乙炔黑、0.032g PVDF，组装成CR2016型纽扣电池。本实施例制备的电池在搁置12h后，采用电池测试仪(深圳新威)，测试温度为室温，放电截止电压为1.5V，充电电压为4.2V的情况下，对其进行充放电性能、循环性能和倍率性能，测试结果见表1。

[0039] 实施例3

[0040] 称取2g天然鳞片石墨、2g硝酸钠和90mL质量分数为98%的浓硫酸于500mL烧杯中，在<5℃冰浴中以500r/min的速率充分搅拌，缓慢加入10g高锰酸钾，低温反应1h后，中温48℃反应3h，之后将反应液中缓慢加入200mL蒸馏水，反应过程会伴随有紫红色气体产生，之后又将温度升高到100℃，反应0.5h；待反应物温度降到60℃，加入20mL质量分数为15%过氧化氢，之后停止搅拌，静置分层，用蒸馏水洗涤，直至上清液的电导率接近蒸馏水，将料浆在-50℃下冷冻干燥得到氧化石墨样品3；利用扫描电子显微镜(SEM)观察形貌，由图1可知，热重分析(TGA)测定氧化石墨的失重率 w ，失重率测试结果见表1。

[0041] 称取0.15g上述氧化石墨粉体、0.088g乙炔黑、0.088g PVDF按实施例1所述方法，组装成CR2016型纽扣电池。本实施例制备的电池在搁置12h后，采用电池测试仪(深圳新威)，测试温度为室温，放电截止电压为1.5V，充电电压为4.2V的情况下，对其进行充放电性能、循环性能和倍率性能，测试结果见表1。

[0042] 实施例4

[0043] 称取2g天然鳞片石墨、2g硝酸钠和150mL质量分数为98%的浓硫酸于500mL烧杯中,在<5℃冰浴中以100r/min的速率充分搅拌,缓慢加入10g高锰酸钾,低温反应1.5h后,中温32℃反应2h,之后将反应液中缓慢加入100mL蒸馏水,反应过程会伴随有紫红色气体产生,之后又将温度升高到100℃,反应1h;待反应物温度降到60℃,加入40mL质量分数为30%的过氧化氢,之后停止搅拌,静置分层,用蒸馏水洗涤,直至上清液的电导率接近蒸馏水,将料浆于-70℃冷冻干燥得到氧化石墨样品4;热重分析(TGA)测定氧化石墨的失重率w,失重率测试结果见表1。

[0044] 称取0.15g上述氧化石墨粉体,按实施例1所述方法,组装成CR2016型纽扣电池。本实施例制备的电池在搁置12h后,采用电池测试仪(深圳新威),测试温度为室温,放电截止电压为1.5V,充电电压为4.2V的情况下,对其进行充放电性能、循环性能和倍率性能,测试结果见表1。

[0045] 实施例5

[0046] 称取2g天然鳞片石墨、2g硝酸钠和90mL质量分数为98%的浓硫酸于500mL烧杯中,在<5℃冰浴中以300r/min的速率充分搅拌,缓慢加入10g高锰酸钾,低温反应1.5h后,中温40℃反应3h,之后将反应液中缓慢加入200mL蒸馏水,反应过程会伴随有紫红色气体产生,之后又将温度升高到70℃,反应0.5h;待反应物温度降到60℃,加入60mL质量分数为30%的过氧化氢,之后停止搅拌,静置分层,用蒸馏水洗涤,直至上清液的电导率接近蒸馏水,将料浆冷冻干燥得到氧化石墨样品5;热重分析(TGA)测定氧化石墨的失重率w,失重率测试结果见表1。

[0047] 称取0.15g上述氧化石墨粉体,按实施例1所述方法,组装成CR2016型纽扣电池。本实施例制备的电池在搁置12h后,采用电池测试仪(深圳新威),测试温度为室温,放电截止电压为1.5V,充电电压为4.2V的情况下,对其进行充放电性能、循环性能和倍率性能,测试结果见表1。

[0048] 实施例6

[0049] 称取2g天然鳞片石墨、2g硝酸钠和90mL质量分数为98%的浓硫酸于500mL烧杯中,在<5℃冰浴中以500r/min的速率充分搅拌,缓慢加入10g高锰酸钾,低温反应1.5h后,中温48℃反应1h,之后将反应液中缓慢加入200mL蒸馏水,反应过程会伴随有紫红色气体产生,之后又将温度升高到85℃,反应0.5h;待反应物温度降到60℃,加入20mL质量分数为45%的过氧化氢,之后停止搅拌,静置分层,用蒸馏水洗涤,直至上清液的电导率接近蒸馏水,将料浆冷冻干燥得到氧化石墨样品6;热重分析(TGA)测定氧化石墨的失重率w,失重率测试结果见表1。

[0050] 称取0.15g上述氧化石墨粉体,按实施例1所述方法,组装成CR2016型纽扣电池。本实施例制备的电池在搁置12h后,采用电池测试仪(深圳新威),测试温度为室温,放电截止电压为1.5V,充电电压为4.2V的情况下,对其进行充放电性能、循环性能和倍率性能,测试结果见表1。

[0051] 实施例7

[0052] 称取2g天然鳞片石墨、2g硝酸钠和90mL浓硫酸于500mL烧杯中,在<5℃冰浴中以300r/min的速率充分搅拌,缓慢加入10g高锰酸钾,低温反应2h后,中温48℃反应3h,之后将反应液中缓慢加入200mL蒸馏水,反应过程会伴随有紫红色气体产生,之后又将温度升高到

100℃,反应0.5h;待反应物温度降到60℃,加入40mL质量分数为45%的过氧化氢,之后停止搅拌,静置分层,用蒸馏水洗涤,直至上清液的电导率接近蒸馏水,将料浆冷冻干燥得到氧化石墨样品7。利用扫描电子显微镜(SEM)观察形貌,见图2,由图可知。热重分析(TGA)测定氧化石墨的失重率 w ,失重率测试结果见表1。

[0053] 称取0.15g上述氧化石墨粉体,按实施例1所述方法,组装成CR 2016型纽扣电池。本实施例制备的电池在搁置12h后,采用电池测试仪(深圳新威),测试温度为室温,放电截止电压为1.5V,充电电压为4.2V的情况下,对其进行充放电性能、循环性能和倍率性能,测试结果见表1。长周期循环性能图,见图3。

[0054] 本实施例的样品在800次循环后,比容量达135mAh g⁻¹,容量保持率很高。

[0055] 表1.本发明实施例样品的含氧量和电化学性能

实施例	失重率 (%)	电 流 密 度 (mA g ⁻¹)	首次放电比 容量 (mAh g ⁻¹)	43 圈放电比 容量 (mAh g ⁻¹)
1	27	100	49	41
2	34	100	153.5	65.6
3	35	100	163	148
4	32	100	98	66.7
5	81	100	279	83
6	30	100	52	47
7	82	100	332	159

[0057] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

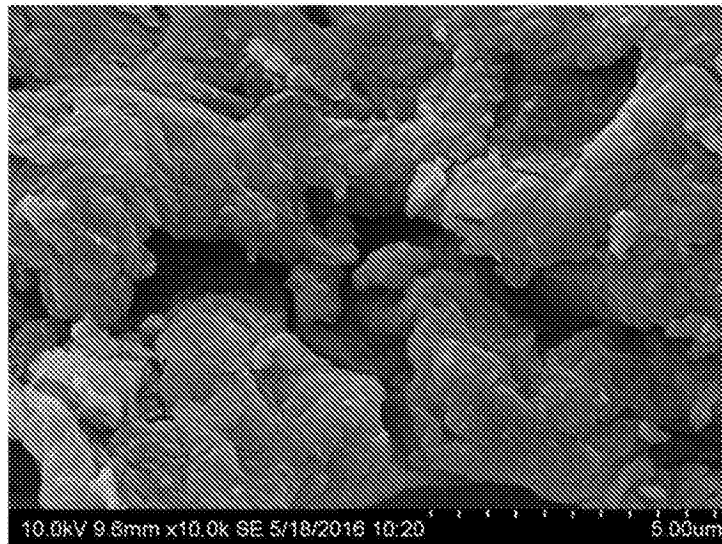


图1

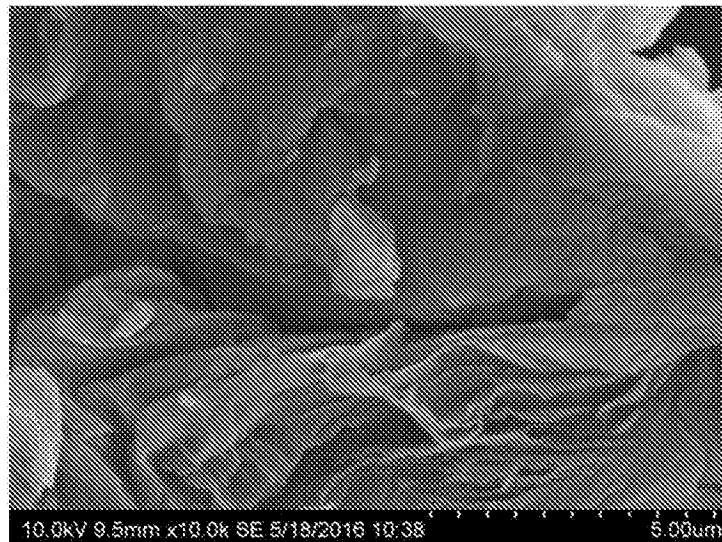


图2

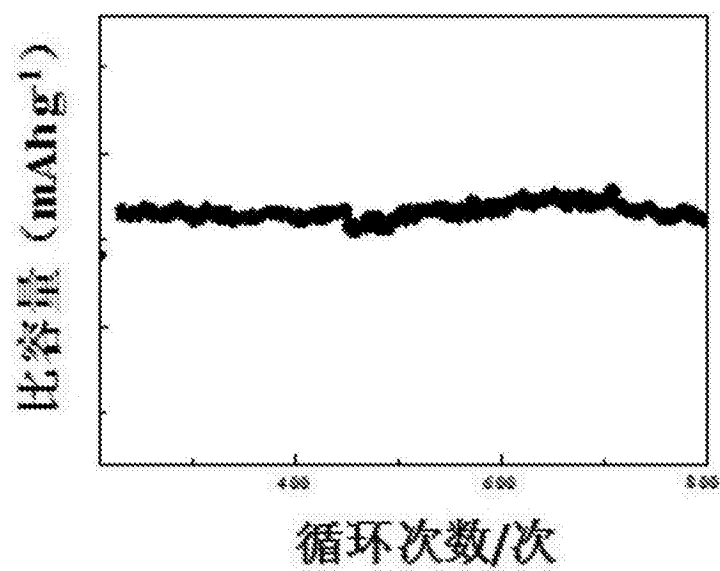


图3