



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106784791 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201611255355.0

(22)申请日 2016.12.30

(71)申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘
27号

(72)发明人 肖启振 曹珍 李朝晖 雷钢铁

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

C01G 45/12(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

动力型纳米锰酸锂的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种动力型纳米锰酸锂的制备方法,属于尖晶石型锰酸锂的制备技术领域。该方法是按一定摩尔比,混合电解制备的纳米二氧化锰和锂盐,于350~450℃下保温8h,冷却、研磨后,再于750~850℃下保温14h,制得尖晶石型纳米锰酸锂,粒子尺寸为50~150nm。相较于其它锰酸锂的制备方法,本发明制备的产品为尺寸均匀的尖晶石型纳米锰酸锂。该方法生产过程简单,后处理简便,不产生废水废气,生产中的粉末可回收利用,对环境友好。制得的尖晶石型纳米锰酸锂具有稳定的循环性能和快速充放电性能,可用作动力型锂离子电池正极材料,且能够进行大规模工业化生产,可明显降低企业成本。

1. 动力型纳米锰酸锂的制备方法,其采用下列步骤:

电解制备的纳米二氧化锰与锂盐,以一定摩尔比混合均匀,先于350 ~ 450℃下保温8h,冷却、研磨后,再于750 ~ 850℃下保温14h,自然冷却至室温,制得银灰色的尖晶石型纳米锰酸锂,按质量比8:1:1,称取锰酸锂、乙炔黑和PVDF,调浆涂膜,制备正极,装配电池,测试不同充放电速率下的循环性能。

2. 根据权利要求1所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:电解制备的纳米二氧化锰由专利201610381874.5中的方法制得。

3. 根据权利要求1所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:电解纳米二氧化锰与锂离子的摩尔比为:1:0.50 ~ 0.52。

4. 根据权利要求1所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、一水合氢氧化锂等。

5. 根据权利要求1所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:以锂盐是否溶于水,将电解纳米二氧化锰与锂盐的混合方法,分为压片法和调浆法。

6. 根据权利要求2所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:烧结过程分为350 ~ 450℃的活化过程和750 ~ 850℃的成相过程两部分。

7. 根据权利要求2所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:制得的锰酸锂为尖晶石型锰酸锂。

8. 根据权利要求2所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:制得的锰酸锂为尺寸均匀的纳米锰酸锂。

9. 根据权利要求2所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:制得的纳米锰酸锂粒子的尺寸为50 ~ 150nm。

10. 根据权利要求2所述动力型纳米锰酸锂的制备方法,其特征在于:1C下恒流充放电,制得的锰酸锂的首次放电比容量为121mAh/g,循环500次后,容量保持率约为88%。

动力型纳米锰酸锂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于尖晶石型锰酸锂制备技术领域,具体是动力型纳米锰酸锂的制备方法。

背景技术

[0002] 1981年,Hunter首先制得具有三维 Li^+ 通道的尖晶石型锰酸锂 LiMn_2O_4 正极材料,至今其仍受到国内外研究者的极大关注。尖晶石型锰酸锂具有价格低、电位高、环境友好、安全性能高等优点,是最有希望取代钴酸锂 LiCoO_2 的锂离子电池正极材料。目前市场上,主要有A、B两类锰酸锂,A类是指动力电池材料,主要考虑其安全性及循环性,要求可逆容量为 $100 \sim 115\text{mAh/g}$,循环500次以上仍保持80%的容量(1C下恒流充放电)。B类是指手机电池类替代品,主要考虑其高容量,要求容量在 120mAh/g 左右,对循环性能要求相对较低:循环300 ~ 500次,容量保持率达60%以上即可。

[0003] 纳米锰酸锂具有粒径小且均匀、比表面积大、可以快速充放电等优点,是动力型锂离子电池首选的正极材料。纳米锰酸锂的制备方法包括水热法、化学沉淀法、模板法、高温烧结法等,但上述方法普遍存在制备复杂、产率低、后处理复杂、生产成本低、不适合大规模生产等缺点。

[0004] 与其他尖晶石型纳米锰酸锂的制备方法相比,我们利用专利201610381874.5中发明的低温电解制备纳米二氧化锰的方法,大规模生产纯度高、成本低的电解纳米二氧化锰,并以此为原料生产动力型尖晶石型纳米锰酸锂。本专利通过控制混料方法和烧结过程,调控锰酸锂的生长机制,使其形成尺寸均匀的尖晶石型纳米锰酸锂。生产过程中,混料简单、均匀,原材料接触充分,有利于 Li^+ 扩散,形成尖晶石型锰酸锂。制备简单、安全,不产生废水废气,生产中的粉末可回收利用,对环境友好。该法生产的动力型尖晶石型纳米锰酸锂,其化学成分和晶体结构一致,且具有产品粒径小且均匀、比表面积大、纯度高、产率高、可以快速充放电、循环稳定性好等优点。该法可大规模工业化生产锂离子动力电池正极材料,明显降低企业成本,提高市场竞争力,实现节能环保。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于:针对上述存在的问题,提供一种动力型纳米锰酸锂的制备方法,该方法针对以电解二氧化锰和锂盐为原料,固相烧结制备尖晶石型锰酸锂的方法,该法可明显降低企业成本,提高市场竞争力,实现节能环保。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案。

[0007] 动力型纳米锰酸锂的制备方法,该方法包括以下步骤:

- (1) 混料:以一定的摩尔比,称取电解纳米二氧化锰和锂盐,研磨混合均匀;
- (2) 烧结:将样品放入管式炉中,先于 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 下保温8h,再于 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 下保温14h,自然冷却至室温;
- (3) 调浆:按质量比8:1:1,称取锰酸锂、乙炔黑、PVDF。锰酸锂、乙炔黑一起研磨30min

后,将粉末溶于含PVDF的NMP溶液中,密封磁力搅拌6h。将混匀的浆液涂布于铝箔上,50℃干燥24h,打孔,压片,极片称重备用;

(4)测试速率性能和循环性能:装电池,测试不同充放电速率下的循环性能。

[0008] 以电解纳米二氧化锰和碳酸锂为原料,研磨,压片,先于350 ~ 450℃下保温4h,再于750 ~ 850℃下保温10h,自然冷却至室温,制得尖晶石型锰酸锂。

[0009] 进一步优选,以电解二氧化锰和氢氧化锂为原料,研磨,压片,先于350 ~ 450℃下保温4h,冷却、研磨后,再于750 ~ 850℃下保温10h,自然冷却至室温,制得尖晶石型锰酸锂。

[0010] 进一步地,改变混料方法和烧结过程,制得尺寸均匀的尖晶石型纳米锰酸锂。

[0011] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:本发明通过控制锂盐种类、混料方法、烧结过程等技术手段,达到制备循环性能优异的动力型尖晶石型纳米锰酸锂的目的。该方法在保证产品品质的同时,降低企业生产成本,提升其市场竞争力,实现节能环保。

附图说明

[0012] 图1是动力型纳米锰酸锂的扫描电镜图。

[0013] 图2是动力型纳米锰酸锂的XRD图。

[0014] 图3是动力型纳米锰酸锂的循环性能图。

具体实施方式

[0015] 下面结合附图对本发明做进一步的详细说明,以下实施例是对本发明的解释,本发明并不局限于以下实施例。

[0016] 实施例1:

以摩尔比为1:0.25,称取电解纳米二氧化锰和碳酸锂,于石英研钵中研磨均匀,将混料压片,置于瓷舟。750 ~ 850℃下,保温10h,自然冷却至室温,取出瓷舟,刮出锰酸锂固体,称量,于石英研钵中研细。按质量比8:1:1,称取锰酸锂、乙炔黑、PVDF,锰酸锂、乙炔黑一起研磨30min后,将粉末溶于含PVDF的NMP溶液中,密封磁力搅拌6h。将混匀的浆液涂布于铝箔上,50℃干燥24h,打孔,压片,极片称重备用。装电池后,测试不同充放电速率下的循环性能。

[0017] 实施例2:

以摩尔比为1:0.5,称取电解纳米二氧化锰和一水合氢氧化锂,于石英研钵中研磨均匀,加少量蒸馏水于研钵,调为泥浆状,置于瓷舟。先于350 ~ 450℃下保温4h,冷却、研磨后,再于750 ~ 800℃下保温10h,自然冷却至室温,取出瓷舟,刮出锰酸锂固体,称量,于研钵中研细。按质量比8:1:1,称取锰酸锂、乙炔黑、PVDF,锰酸锂、乙炔黑一起研磨30min后,将粉末溶于含PVDF的NMP溶液中,密封磁力搅拌6h。将混匀的浆液涂布于铝箔上,50℃干燥24h,打孔,压片,极片称重备用。装电池后,测试不同充放电速率下的循环性能。

[0018] 实施例3:

以摩尔比为1:0.5,称取电解纳米二氧化锰和氢氧化锂,于石英研钵中研磨均匀,将混料压片,置于瓷舟。先于350 ~ 450℃下保温4h,冷却、研磨后,再于800 ~ 850℃下保温

10h,自然冷却至室温,取出瓷舟,刮出锰酸锂固体,称量,于研钵中研细。按质量比8:1:1,称取锰酸锂、乙炔黑、PVDF,锰酸锂、乙炔黑一起研磨30min后,将粉末溶于含PVDF的NMP溶液中,密封磁力搅拌6h。将混匀的浆液涂布于铝箔上,50℃干燥24h,打孔,压片,极片称重备用。装电池后,测试不同充放电速率下的循环性能。

[0019] 实施例4:

以摩尔比为1:0.52,称取电解纳米二氧化锰和氢氧化锂,于石英研钵中研磨均匀,混料压片,置于瓷舟。先于350 ~ 450℃下保温8h,冷却、研磨后,再于750 ~ 850℃下保持14h,自然冷却至室温,取出瓷舟,刮出锰酸锂固体,称量,于研钵中研细。按质量比8:1:1,称取锰酸锂、乙炔黑、PVDF,锰酸锂、乙炔黑一起研磨30min后,将粉末溶于含PVDF的NMP溶液中,密封磁力搅拌6h。将混匀的浆液涂布于铝箔上,50℃干燥24h,打孔,压片,极片称重备用。装电池后,测试不同充放电速率下的循环性能。

[0020] 上述说明是针对本发明可行实施例的详细说明,但实施例并非用以限定本发明的专利申请范围,凡本发明所提示的技术精神下所完成的同等变化或修饰变更,均应属于本发明所涵盖的专利范围。

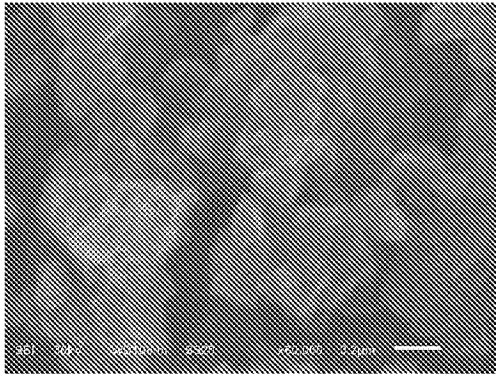


图1

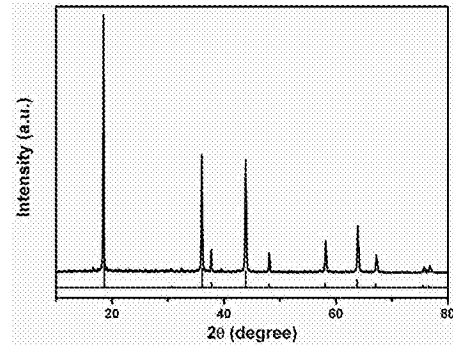


图2

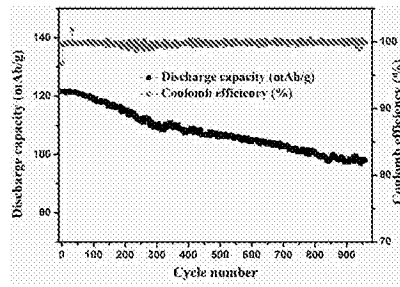


图3