



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104143626 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201410363390. 9

(22) 申请日 2014. 07. 25

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号江南大学化学与材料工程学院

申请人 信阳职业技术学院

(72) 发明人 张海朗 田建坤 杨世万

(51) Int. Cl.

H01M 4/136(2010. 01)

H01M 4/1397(2010. 01)

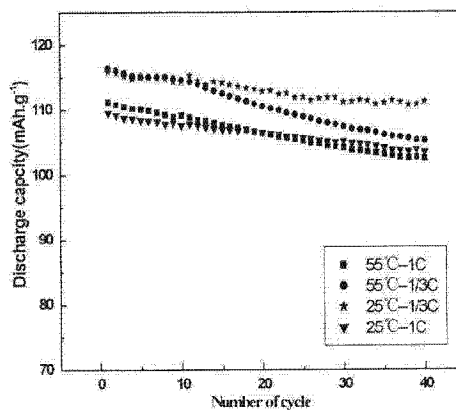
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种阴阳离子共掺杂的锰酸锂正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种高性能、低成本锂离子电池锰酸锂正极材料的制备和改进方法,采用以下工艺步骤:(1)将锰盐、锂盐、及少量溶剂,混合均匀后,准备煅烧;(2)将得到的混合物空气气氛中加热,得到前躯体;(3)将前躯体于自然冷却,加入掺杂元素,再研磨均匀;(4)得到的前躯与适量掺杂材料混合研磨均匀;(5)将上述粉末进行煅烧,得到粉末材料;自然冷却至室温后于球磨机中研磨,即得到所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料。所述正极材料的化学通式为  $Li_{1-x}Mg_yMn_{2-x-y}O_{4-z}F_z$ , 其中  $0 \leq x < 0.1, 0 \leq y \leq 0.2, 0 \leq z \leq 0.15$ 。所得的锰酸锂锂离子电池正极材料,不仅放电比容量高,而且循环稳定性佳,低、高温性能兼顾,能量密度较高,原料成本低,可以用于动力锂离子电池正极材料使用。



1. 一种高性能与低成本锂离子电池锰酸锂正极材料,其特征是:所述正极材料的化学通式为  $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , 其中  $0 \leq x < 0.1, 0 \leq y \leq 0.2, 0 \leq z \leq 0.15$ 。

2. 一种动力锂离子电池锰酸锂正极材料的制备方法,其特征是,采用以下工艺步骤:

(1) 将锰盐、锂盐、镁盐及少量溶剂,混合均匀后,准备煅烧;所述锰盐、锂盐、镁盐的摩尔比为化学计量比;

(2) 将步骤(1)得到的混合物于  $100 \sim 500^\circ\text{C}$  的空气气氛中加热,加热时间为  $5 \sim 21$  小时,,得到前躯体;

(3) 将前躯体于自然冷却,加入掺杂元素,再研磨均匀;

(4) 得到的前躯与适量的包覆材料混合研磨均匀;

(5) 将上述粉末进行煅烧,煅烧温度为  $600 \sim 900^\circ\text{C}$ ,煅烧时间为  $6 \sim 33$  小时,得到粉末材料;自然冷却至室温后于球磨机中研磨  $1 \sim 3$  小时,即得到所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料。

3. 如权利要求2所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料的制备方法,其特征是:所述锰盐为硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰、二氧化锰、碳酸锰、氯化锰中的一种或多种,所述锂盐为乙酸锂、硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂中的一种或多种;所述包覆材料为氧化铝,氧化铁,氧化钛,氧化镍中的一种或几种;所述的掺杂元素是镁,铁,钙,钴,铜,铯中的一种或多种。

4. 如权利要求2所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料的制备方法,其特征是:所述助研剂是水和/乙醇。

5. 如权利要求1所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料的组成在所述范围内。

6. 如权利要求2所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料的在室温的放电比如量高于  $121\text{mAh/g}$ 。

7. 如权利要求2所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料的在室温的放电循环保持率在  $1\text{C}$  下  $100$  循环高于  $95\%$ 。

8. 如权利要求2所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料的在高温  $55$  度的放电循环保持率在  $1\text{C}$  下  $100$  循环高于  $90\%$ 。

9. 如权利要求2所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料的在常温的及  $1\text{C}$  下的放电比容量是  $\text{C}/3$  的比容量的  $90\%$  以上。

## 一种阴阳离子共掺杂的锰酸锂正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种阴阳离子共掺杂的锰酸锂正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池由于其具有高能量、环境友好等特点而迅速占据消费市场,广泛应用于便携式电子产品、电动汽车等领域。

[0003] 随着石化能源的日益枯竭,能源问题日益成为人们关注的焦点。目前,寻找可替代的新能源以及可用于储能的新材料已经成为人们进行科学研究的重点之一。作为新能源的锂离子电池自问世以来就受到极大的关注,它以电压高、容量大、无记忆效应和寿命长等优点被广泛应用于移动电话、数码相机和笔记本电脑等电子产品以及电动车及混合电动车等交通工具。目前,研究较多的含锂无机盐正极材料有多种:钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ );镍酸锂( $\text{LiNiO}_2$ );锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ );磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ );三元材料等。其中,已经成功商业化的正极材料有钴酸锂、锰酸锂、三元材料和磷酸铁锂。 $\text{LiCoO}_2$ 的原料成本较高,三元材料循环稳定性差及倍率性能欠佳,难以满足锂离子动力电池的要求。而 $\text{LiFePO}_4$ 存在理论和实际比容量小,以及导电性差等缺点,使其难以进行大规模商业应用。

[0004] 纵观目前主要的几种正极材料,锰酸锂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料显示独特的优势,即高能量,高放电电压平台,高安全性及环保与价廉等,被认为是最有可能替代钴酸锂而商业化的正极材料之一。不过,该材料也存在在高温循环性能不佳等不足之处,还不能完全满足动力电池需求的高温下良好循环稳定性的要求。

[0005] 针对以上所述锰酸锂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料存在的缺点,需要提供一种价格便宜,循环性能佳,低、高温性能较好的合成方法和寻找好的包覆与掺杂元素。

[0006] 目前合成锂离子电池正极材料的方法主要有固相法,共沉淀法以及溶胶-凝胶法等等。固相法操作简单,但是容易造成混料不均,颗粒比较大等缺陷。共沉淀法是目前最普遍的方法,不过合成过程复杂,工艺调节控制比较严格,需要经过沉淀,洗涤等多个步骤,易导致产品中元素比例失调。而溶胶-凝胶法合成的产品,颗粒均匀,结晶好,纯度高;但最终颗粒的大小不容易控制,生产成本高。本发明是对现有固态法的改进。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是克服现有技术中存在的不足,提供一种动力锂离子电锰酸锂正极材料及其制备与改进方法,该正极材料颗粒均匀,结晶性能好,具有比容量高,循环性能好等较好的电化学性能。

[0008] 按照本发明提供的技术方案,所述锂离子电池锰酸锂正极材料,特征是:所述正极材料的化学通式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ ,其中 $0 \leq x < 0.1$ , $0 \leq y \leq 0.2$ , $0 \leq z \leq 0.15$ 。

[0009] 本发明还保护一种锂离子电池锰酸锂正极材料的制备方法,特征是,采用以下工艺步骤:

[0010] (1) 将锰盐、锂盐、及少量溶剂,混合均匀后,准备煅烧;所述锰盐、锂盐、的摩尔比为 2 : 1 ;

[0011] (2) 将步骤 (1) 得到的混合物于 100 ~ 500℃ 的空气气氛中加热,加热时间为 5 ~ 25 小时,,得到前躯体;

[0012] (3) 将前躯体于自然冷却,加入掺杂元素,再研磨均匀;

[0013] (4) 得到的前躯与适量的包覆材料混合研磨均匀;

[0014] (5) 将上述粉末进行煅烧,煅烧温度为 600 ~ 900℃,煅烧时间为 5 ~ 36 小时,得到粉末材料;自然冷却至室温后于球磨机中研磨 1.5 ~ 3 小时,即得到所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料。

[0015] 所述锰盐为硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰、二氧化锰、碳酸锰、氯化锰中的一种或多种,所述锂盐为乙酸锂、硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂中的一种或多种;所述包覆材料为氧化铝,氧化铁,氧化钛,氧化镍中的一种或几种;所述的掺杂元素是镁,铁,钙,钴,铜,铍中的一种或多种。

[0016] 所述助研剂是水和 / 乙醇。

[0017] 本发明的优点:

[0018] (1) 本发明所制备正极材料颗粒均匀,结晶度高;

[0019] (2) 本发明所提供的尖晶石结构的正极材料具有比容量高,循环性能好等较好的电化学性能;适合大规模化生产,可以用于锂离子电池正极材料使用。

#### 附图说明

[0020] 图 1 的 a 是本发明实施例一所制备的正极材料  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 XRD 图谱。

[0021] 图 1 的 b 是本发明实施例二所制备的正极材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  的 XRD 图谱。

[0022] 图 1 的 c 是本发明实施例三所制备的正极材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$  的 XRD 图谱。

[0023] 图 2 是本发明实施例一、实施例二和实施例三所制备的三种正极材料的首次充放电容量曲线图。

[0024] 图 3 是本发明实施例一、实施例二和实施例三所制备的三种正极材料在室温下, C/3 倍率的放电循环图。

[0025] 图 4 是本发明实施例二所制备的正极材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  在室温 25 度和高温 55 度下, C/3 和 1C 倍率时的放电循环图。

[0026] 下面结合具体附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0027] 实施例一:一种锂离子电池锰酸锂正极材料的制备方法,采用以下工艺步骤:

[0028] (1) 将四氧化三锰和碳酸锂以化学计量摩尔比配比,混合均匀后加 1% 的乙醇,研磨;

[0029] (2) 将步骤 (1) 得到的混合物在 100-500℃ 加热,加热时间为 12 小时,然后自然冷却,得到干燥的前躯体,研磨均匀;

[0030] (3) 将干燥的前躯体继续煅烧,煅烧温度为 700℃,煅烧时间为 20 小时,煅烧后自然冷却至室温后再次在球磨机上研磨 0.5 小时,即得到所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。

[0031] 实施例二：一种阴阳离子共掺杂锂离子电池锰酸锂正极材料的制备方法，采用以下工艺步骤：

[0032] (1) 乙酸锰与氢氧化锂按化学计量比摩尔混合，混合均匀后加 1% 的蒸馏水，研磨；

[0033] (2) 将步骤 (1) 得到的混合物在 100–500℃ 加热，加热时间为 18 小时，然后自然冷却，得到干燥的前躯体，研磨均匀；

[0034] (3) 将干燥的前躯体与 MgO 及 LiF 混合，煅烧，煅烧温度为 700℃，煅烧时间为 25 小时，煅烧后自然冷却至室温后再次在球磨机上研磨 0.5 小时，即得到所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ ；

[0035] 实施例三：一种阳离子掺杂锂离子电池锰酸锂正极材料的制备方法，采用以下工艺步骤：

[0036] (1) 将碳酸锰和乙酸锂按化学计量摩尔比混合，混合均匀后加 3% 的乙醇，研磨；

[0037] (2) 将步骤 (1) 得到的混合物在 100–500℃ 加热，加热时间为 12 小时，然后自然冷却，得到干燥的前躯体，研磨均匀；

[0038] (3) 将干燥的前躯体与 MgO 混合，煅烧，煅烧温度为 750℃，煅烧时间为 28 小时，煅烧后自然冷却至室温后再次在球磨机上研磨 0.5 小时，即得到所述的动力锂离子电池锰酸锂正极材料  $\text{Li}_{1.02}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ ；

[0039] 应用实施例

[0040] 将各实施例制备的正极材料与碳黑、粘结剂 PVDF 按质量比为 8 : 1 : 1 的用量在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中混合配成浆料，然后将浆料均匀的涂敷在铝箔集流体上，80℃ 下烘干，在 18MPa 压力下压片，用作正极，金属锂用作负极，Celgard2325 作隔膜，电解液为 1mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  溶液（溶剂为碳酸乙烯酯：碳酸二甲酯体积比为 1 : 1 混合液），在氩气气氛的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池。组装的 CR2032 型扣式电池用充放电测试仪 LAND-CT2001A 进行表征，充放电区间为 3 ~ 4.5V。

[0041] 将实施例一、实施例二和实施例三得到的正极材料进行 XRD 检测，结果如图 1 所示，图 1 的横坐标为扫描范围  $2\theta$  (10 ~ 90°)，纵坐标为峰的强度，可以从图 1 中看出，所合成的三个正极材料是高度有序的尖晶石结构；将材料组装成扣式电池，并对其进行充放电测试，充放电电压范围为 3.0–4.5V，如图 2 所示，为其首次充-发电曲线，首次放电比容量最大为 121.8mAh/g，图 3 为三种材料的常温下放电循环曲线，它的横坐标为循环次数，纵坐标为比容量，单位为 mAh/g；图 4 为实施例二材料的常温和高温下放电循环曲线，它的横坐标为循环次数，纵坐标为比容量，单位为 mAh/g。

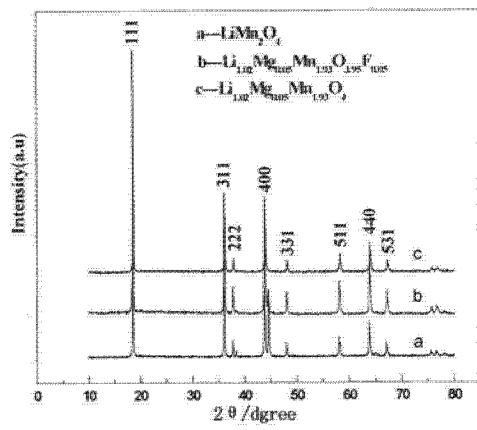


图 1

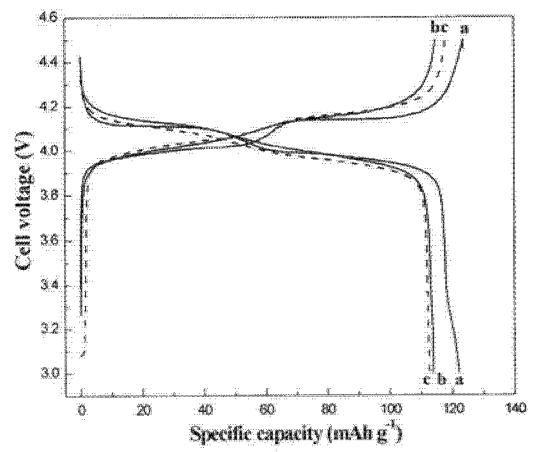


图 2

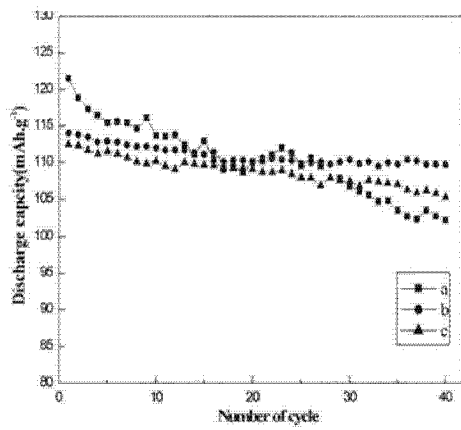


图 3

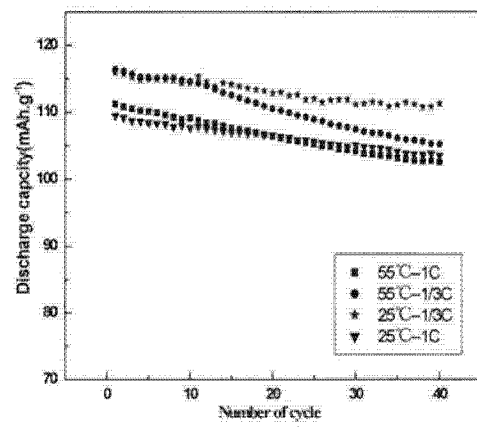


图 4