



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103746109 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 23

(21) 申请号 201410019813. 5

(22) 申请日 2014. 01. 16

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 张英杰 张雁南 董鹏 夏书标
杨瑞明 宋凡子

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

C01G 45/12(2006. 01)

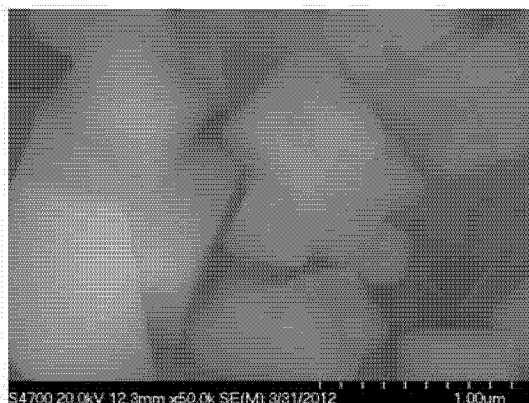
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,属于锂离子电池技术领域。将金属氧化物的酸式盐配成液,进行高速搅拌得到溶胶,然后将溶胶按照锰酸锂与金属氧化物酸式盐混合后加入到高速搅拌的分散剂和螯合剂中,充分混合后得到的混合物干燥破碎过筛;将过筛后的混合物在空气流中分两段烧结,烧结完毕后随炉冷却,破碎过 400 目筛,即得到包覆改性后的锂离子电池正极材料锰酸锂。本发明对合成设备要求低,操作简单,烧结工艺无特殊要求,包覆效率高,环境友好,是一种工业化的生产方法。



1. 一种液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,其特征在于具体步骤包括如下:

(1)将金属氧化物的酸式盐配成浓度为 $7 \sim 9\text{mol/L}$ 的溶液,进行高速搅拌得到溶胶,然后将溶胶按照锰酸锂与金属氧化物酸式盐摩尔比 $1: 0.03 \sim 0.06$ 混合后加入到高速搅拌的分散剂和螯合剂中,充分混合后得到的混合物干燥破碎后过 300 目筛,得到过筛后的混合物;

(2)将过筛后的混合物在空气流中分两段烧结,首先在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 的条件下烧结 $2 \sim 3$ 小时,然后再将烧结温度升至 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 烧结 $3 \sim 6$ 小时,烧结完毕后随炉冷却,破碎过 400 目筛,即得到包覆改性后的锂离子电池正极材料锰酸锂。

2. 根据权利要求 1 所述的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(1)中高速搅拌的转速为 $2000 \sim 5000\text{rpm}$,搅拌时间均为 $2 \sim 3\text{hr}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,其特征在于:所述锰酸锂与金属氧化物的摩尔比为 $1:0.04$,金属氧化物的酸式盐粉末均为分析纯。

4. 根据权利要求 1 所述的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,其特征在于:所述分散剂为去离子水和乙醇的混合物,去离子水和乙醇的重量比为 $3:1$,乙醇为分析纯;分散剂与金属氧化物酸式盐的质量为 $8.5:1$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,其特征在于:所述螯合剂是柠檬酸,螯合剂与金属氧化物酸式盐的质量比为 $0.05:1$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,其特征在于:所述金属氧化物酸式盐与锰酸锂混合时金属氧化物酸式盐的滴加速度为 $50 \sim 60\text{mL}/\text{min}$,然后用氨水调节混合液的 pH 为 8.5。

7. 根据权利要求 1、3、4、5 或 6 所述的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,其特征在于:所述锰酸锂为尖晶石锰酸锂,平均粒径 $\leq 15\ \mu\text{m}$,金属氧化物酸式盐为硝酸铝或氧化铝,平均粒径 ≤ 500 纳米。

8. 根据权利要求 1 所述的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(1)中干燥是在小于 100°C 的温度下干燥至恒重。

一种液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及到一种液相法包覆改性制备电化学性能优良锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的方法。

背景技术

[0002] 动力锂电池具有比能量高、比功率大、使用寿命长,绿色环保无污染等显著优点。其中以锰酸锂尖晶石型为代表的锂离子电池正极材料,与钴酸锂等市场化的动力电池材料相比,具有成本低、原材料资源储量丰富、安全性优异、常温循环充放电稳定性和倍率性能好等优点。但是其中的三价锰离子容易受电解液中的 HF 的影响而发生歧化反应,导致其在循环过程中导致 Mn 的大量溶解,而最终破坏其电化学性能。这种情况随着温度的升高而加剧,从而限制了它的商业化应用。

[0003] 采用金属氧化物表面包覆改性的方法,可以改善这种状态,即在不改变其本身结构的基础上,将包覆材料均匀包覆在锰酸锂颗粒的表面,减少表面与电解液的接触,从而抑制锰的溶解,最终提高尖晶石锰酸锂的高温循环稳定性。

[0004] 目前锰酸锂正极材料的包覆改性方法一般采用如下方法:溶胶凝胶法包覆,既将包覆物在络合剂下制成凝胶,在加入锰酸锂粉末,充分混合后经过煅烧处理制得包覆锰酸锂。如中国专利 CN1694285A、CN102332584A; 或是机械干法混合包覆,如中国专利 CN102420331A、ZL200510085308.1; 或是喷雾干燥包覆法,即将金属酸式盐中加入锰酸锂微米粉末,通过喷雾干燥的方式制备得到包覆干粉,在经过热处理制得包覆锰酸锂。但是这些方法存在包覆层均匀性差、包覆物不稳定,易脱落,长时间的高温储存仍会造成 Mn 的大量溶解、整体工艺周期长,成本高,不利于大规模工业生产。

发明内容

[0005] 目前的锂离子电池作为动力电池应用时会发生锰的溶解,产生尖晶石结构坍塌,造成常温和高温下循环寿命降低,为消除这一问题,本发明提供了一种液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,该方法制备出的锰酸锂正极材料具有稳定和均匀的包覆层,并且高温循环稳定性好,工艺过程简单,操作简便,产品的电化学性能优异,可以投入到工业化生产的制备方法。

[0006] 本发明液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,步骤具体包括如下:

(1)将金属氧化物的酸式盐配成浓度为 $7 \sim 9\text{mol/L}$ 的溶液,进行高速搅拌得到溶胶,然后将溶胶按照锰酸锂与金属氧化物酸式盐摩尔比 $1: 0.03 \sim 0.06$ 混合后加入到高速搅拌的分散剂和螯合剂中,充分混合后得到的混合物干燥破碎后过 300 目筛,得到过筛后的混合物;

(2)将过筛后的混合物在空气流中分两段烧结,首先在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 的条件下烧结 $2 \sim 3$ 小时,然后再将烧结温度升至 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 烧结 $3 \sim 6$ 小时,烧结完毕后随炉冷却,破碎过 400 目筛,即得到包覆改性后的锂离子电池正极材料锰酸锂。

- [0007] 所述步骤(1)中高速搅拌的转速为 2000 ~ 5000rpm, 搅拌时间均为 2 ~ 3hr。
- [0008] 所述锰酸锂与金属氧化物的摩尔比为 1:0.04, 金属氧化物的酸式盐粉末均为分析纯。
- [0009] 所述分散剂为去离子水和乙醇的混合物, 去离子水和乙醇的重量比为 3:1, 乙醇为分析纯; 分散剂与金属氧化物酸式盐的质量为 8.5:1。
- [0010] 所述螯合剂是柠檬酸, 螯合剂与金属氧化物酸式盐的质量比为 0.05:1。
- [0011] 所述金属氧化物酸式盐与锰酸锂混合时金属氧化物酸式盐的滴加速度为 50 ~ 60mL/min, 然后用氨水调节混合液的 pH 为 8.5。
- [0012] 所述锰酸锂为尖晶石锰酸锂, 平均粒径 $\leq 15 \mu\text{m}$, 金属氧化物酸式盐为硝酸铝或氧化铝, 平均粒径 ≤ 500 纳米。
- [0013] 所述步骤(1)中干燥是在小于 100°C 的温度下干燥至恒重。
- [0014] 本发明的有益效果是: 利用该法制备的锰酸锂正极材料, 在 3.0V ~ 4.3V, 1C 下, 首次比容量高于 115mAh/g, 55°C 高温 100 次循环后容量保持率达到 90.2%, 55°C 在电解液中储存 20 天后 Mn 的浓度仅为 27.2ppm。本发明对合成设备要求低, 操作简单, 烧结工艺无特殊要求, 环境友好。

附图说明

- [0015] 图 1 为本发明实施例 1 产物的 SEM 图谱;
图 2 为本发明实施例 1 产物的 TEM 图谱;
图 3 为本发明实施例 2 产物的 100 次循环曲线;
图 4 为本发明实施例 3 产物的 100 次循环曲线。

具体实施方式

[0016] 下面结合附图和具体实施方式, 对本发明作进一步说明。

[0017] 实施方式一: 本实施方式的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法为:

(1) 将金属氧化物的酸式盐配成浓度为 7mol/L 的溶液, 进行高速搅拌得到溶胶, 然后将溶胶按照锰酸锂与金属氧化物酸式盐摩尔比 1: 0.03 混合后加入到高速搅拌的分散剂和螯合剂中, 充分混合后得到的混合物在 80°C 的温度下干燥至恒重, 破碎后过 300 目筛, 得到过筛后的混合物; 高速搅拌的转速为 2500rpm, 搅拌时间均为 3hr。分散剂为去离子水和乙醇的混合物, 去离子水和乙醇的重量比为 3:1, 乙醇为分析纯; 分散剂与金属氧化物酸式盐的质量为 8.5:1。锰酸锂为尖晶石锰酸锂, 平均粒径 $\leq 15 \mu\text{m}$, 金属氧化物酸式盐为硝酸铝或氧化铝, 平均粒径 ≤ 500 纳米。

[0018] (2) 将过筛后的混合物在空气流中分两段烧结, 首先在 400°C 的条件下烧结 2 小时, 然后再将烧结温度升至 750°C 烧结 3 小时, 烧结完毕后随炉冷却, 破碎过 400 目筛, 即得到包覆改性后的锂离子电池正极材料锰酸锂, 如图 1 和 2 所示。将包覆好的 LiMn₂O₄ 正极材料, 按 m (NCA): m (导电炭黑): m (PVDF) = 85:9:6, 加入适量的溶剂 NMP, 将其混匀, 涂于铝箔上制成正极; 负极为金属锂片; 电解液为 1 mol/L 的 LiPF₆/EC+DEC+DMC (体积比 1:1:1), 在充满氩气的手套箱中组装成 2025 扣式电池。对制备好的扣式电池在 55°C 下进行 1C 充放电测试。

[0019] 实施方式二：本实施方式的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法为：

(1) 将金属氧化物的酸式盐进行高速搅拌得到溶胶，配成浓度为 9mol/L 的溶液，进行高速搅拌得到溶胶，然后将溶胶按照锰酸锂与金属氧化物酸式盐摩尔比 1: 0.06 混合后加入到高速搅拌的分散剂和螯合剂中，充分混合后得到的混合物在 90℃ 的温度下干燥至恒重，破碎后过 300 目筛，得到过筛后的混合物；高速搅拌的转速为 2000rpm，搅拌时间均为 2.5hr。分散剂为去离子水和乙醇的混合物，去离子水和乙醇的重量比为 3:1，乙醇为分析纯；分散剂与金属氧化物酸式盐的质量为 8.5:1。锰酸锂为尖晶石锰酸锂，平均粒径 13 μm，金属氧化物酸式盐为硝酸铝或氧化铝，平均粒径 400 纳米。

[0020] (2) 将过筛后的混合物在空气流中分两段烧结，首先在 500℃ 的条件下烧结 3 小时，然后再将烧结温度升至 800℃ 烧结 4 小时，烧结完毕后随炉冷却，破碎过 400 目筛，即得到包覆改性后的锂离子电池正极材料锰酸锂。将包覆好的 LiMn₂O₄，正极材料，按 m(NCA): m(导电碳黑): m(PVDF) = 85:9:6，加入适量的溶剂 NMP，将其混匀，涂于铝箔上制成正极；负极为金属锂片；电解液为 1 mol/L 的 LiPF₆/ EC+ DEC+DMC (体积比 1:1:1)，在充满氩气的手套箱中组装成 2025 扣式电池。对制备好的扣式电池在 55℃ 下进行 1C 充放电测试。如图 2 所示。

[0021] 实施方式三：本实施方式的液相法包覆锂离子电池正极材料锰酸锂的方法为：

(1) 将金属氧化物的酸式盐进行高速搅拌得到溶胶，配成浓度为 8mol/L 的溶液，进行高速搅拌得到溶胶，然后将溶胶按照锰酸锂与金属氧化物酸式盐摩尔比 1: 0.04 混合后加入到高速搅拌的分散剂和螯合剂中，充分混合后得到的混合物在 95℃ 的温度下干燥至恒重，破碎后过 300 目筛，得到过筛后的混合物；高速搅拌的转速为 5000rpm，搅拌时间均为 2hr。分散剂为去离子水和乙醇的混合物，去离子水和乙醇的重量比为 3:1，乙醇为分析纯；分散剂与金属氧化物酸式盐的质量为 8.5:1。锰酸锂为尖晶石锰酸锂，平均粒径 ≤ 15 μm，金属氧化物酸式盐为硝酸铝或氧化铝，平均粒径 ≤ 500 纳米。

[0022] (2) 将过筛后的混合物在空气流中分两段烧结，首先在 480℃ 的条件下烧结 2.8 小时，然后再将烧结温度升至 850℃ 烧结 6 小时，烧结完毕后随炉冷却，破碎过 400 目筛，即得到包覆改性后的锂离子电池正极材料锰酸锂。将包覆好的 LiMn₂O₄，正极材料，按 m(NCA): m(导电碳黑): m(PVDF) = 85:9:6，加入适量的溶剂 NMP，将其混匀，涂于铝箔上制成正极；负极为金属锂片；电解液为 1 mol/L 的 LiPF₆/ EC+ DEC+DMC (体积比 1:1:1)，在充满氩气的手套箱中组装成 2025 扣式电池。对制备好的扣式电池在 55℃ 下进行 1C 充放电测试，如图 3 所示。

[0023] 以上结合附图对本发明的具体实施方式作了详细说明，但是本发明并不限于上述实施方式，在本领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

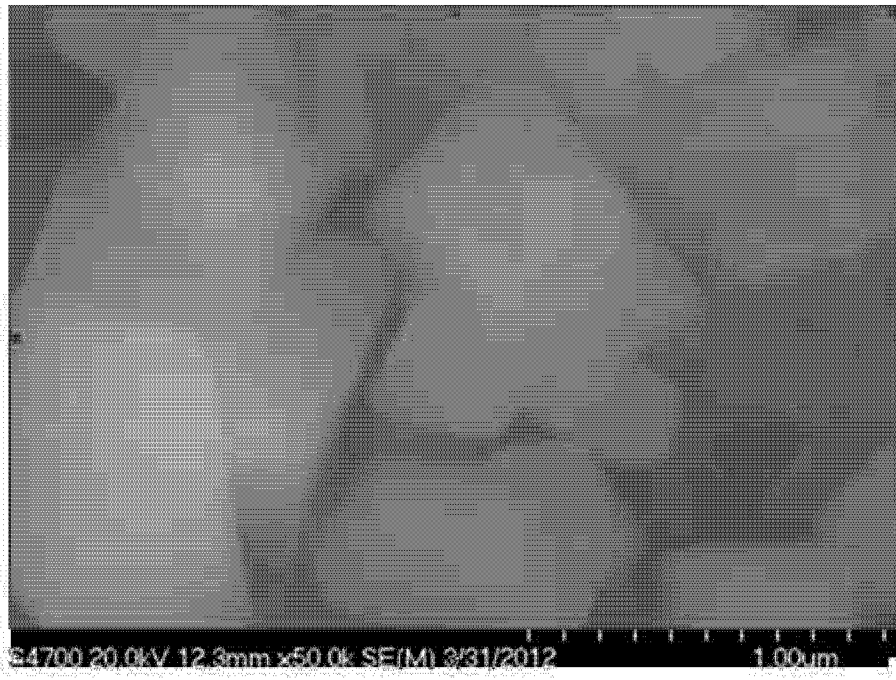


图 1

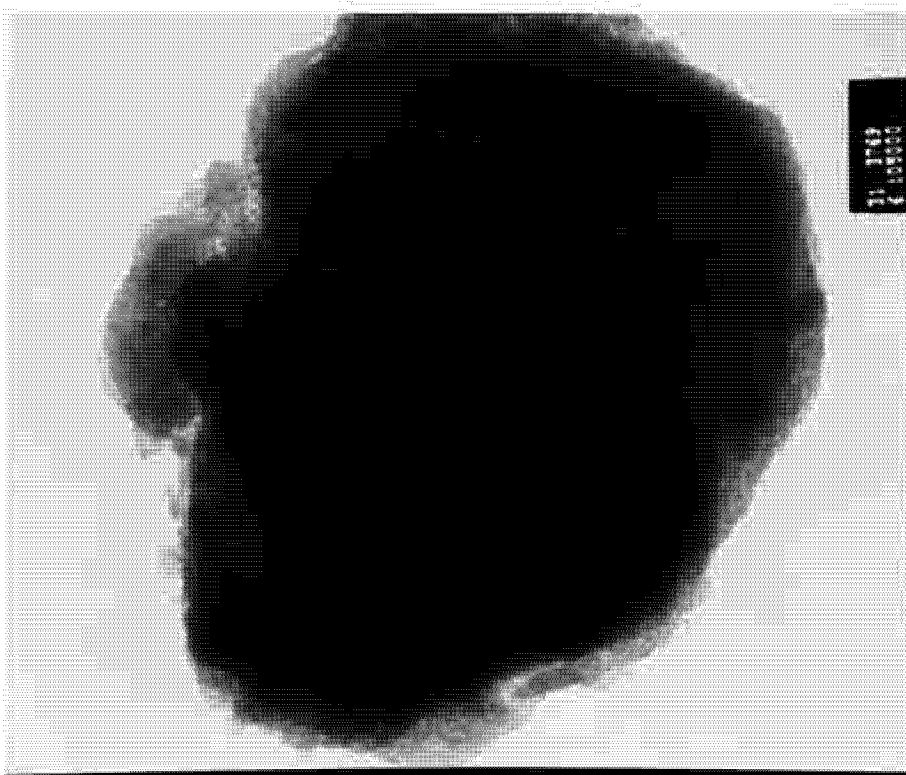


图 2

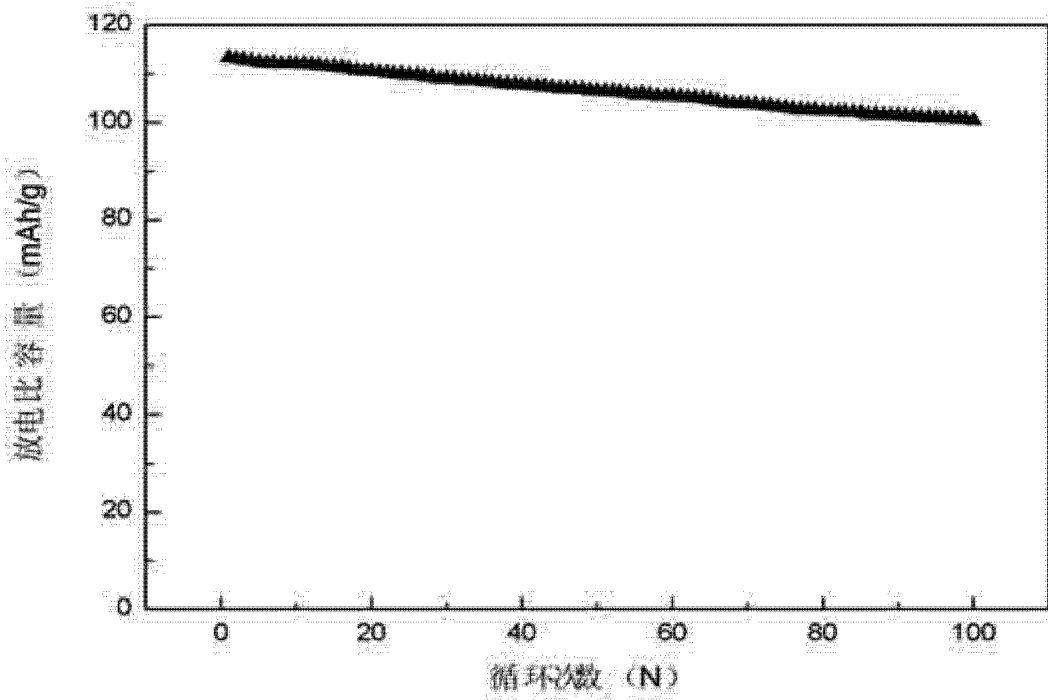


图 3

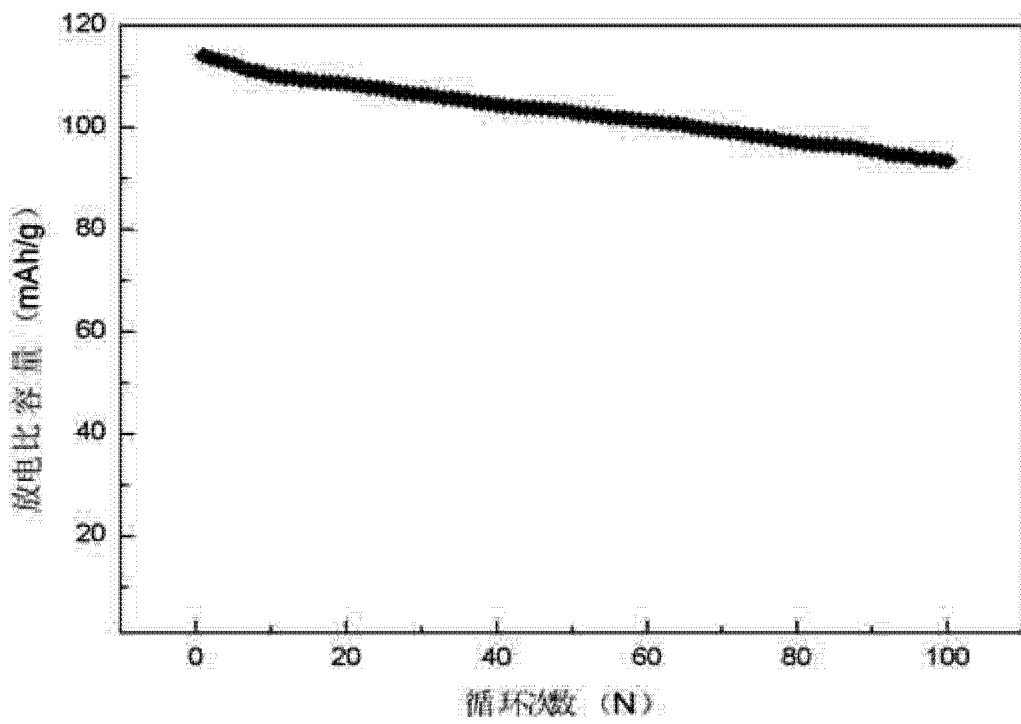


图 4