



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102024943 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 20

(21) 申请号 201010520102. 8

(22) 申请日 2010. 10. 27

(71) 申请人 天津赫维科技有限公司

地址 300402 天津市北辰区津围公路北辰科技园高新大道

(72) 发明人 郝德利

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391 (2010. 01)

H01M 4/505 (2010. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种可充锂锰氧复合材料合成方法

(57) 摘要

本发明提出一种可充锂锰电池正极材料的制备方法。首先采用稀酸溶液处理电解二氧化锰，洗去低价锰离子和杂质离子，然后在 250-350℃ 空气气氛下进行热处理 2-4 小时，将二氧化锰转变为单一 γ 相成分。加入微量稀土元素 Ce 和 Y，加入量为锰摩尔数的 0.1-5%。利用稀土的掺杂变价效应，改善锂离子扩散通道和电荷传导能力，提高材料性能。然后加入 LiNO_3 ，进行高能机械合金法研磨，形成具有大量微观亚稳态的亚微米结构的均匀体系，可以实现成品低温快速合成。再采用分步煅烧工艺，首先使材料体系达到 LiNO_3 材料熔点以上 5-10℃，形成液相包覆固相的反应体系，然后提高烧结温度，烧结 2-8 小时。降温过筛得到成品。本发明烧结时间短，产品纯度高，性能稳定。

1. 一种可充锂锰氧复合材料合成方法，其特征在于：制备步骤如下：首先将二氧化锰用稀酸洗涤和匀相化处理，加入微量稀土元素。然后加入 LiNO_3 ，按照料球重量比 1 : (3-10) 加入研磨球，干法高速球磨 1-3 小时。最后进行烧结。过筛得到成品。

2. 根据权利要求 1 中所述的可充锂锰氧复合材料制备方法，其特征在于：上述酸洗的工艺是：先用稀酸溶液洗涤电解二氧化锰，搅拌 1-3 小时，二氧化锰和酸溶液的重量比为 1 : (5-30)。过滤后用二氧化锰 5-20 倍重量的蒸馏水洗涤、过滤，反复三次。

3. 根据权利要求 1 中所述的可充锂锰氧复合材料制备方法，其特征在于：上述的匀相化处理工艺是：将二氧化锰在 250-350℃ 空气气氛下进行热处理 2-4 小时。

4. 根据权利要求 1 中所述的可充锂锰氧复合材料制备方法，其特征在于：上述的加入微量稀土元素的方法是：以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 或和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的形式加入微量稀土元素 Ce 和 La，加入量为锰摩尔数的 0.1-5%。

5. 根据权利要求 1 中所述的可充锂锰氧复合材料制备方法，其特征在于：上述的烧结工艺是：首先使材料体系达到 LiNO_3 材料熔点 (264℃) 以上 5-10℃，反应 1-2 小时后，提高到烧结温度 350-500 度，烧结 2-8 小时。降温，过筛得到成品。

6. 根据权利要求 2 所述的稀酸溶液，其特征在于：为摩尔浓度为 0.1-5M 的稀盐酸、硫酸或硝酸水溶液。

一种可充锂锰氧复合材料合成方法

技术领域

[0001] 本发明的技术方案涉及一种电池复合材料的制造方法，具体地说是可充锂锰氧复合材料的合成方法。

背景技术

[0002] 二氧化锰广泛应用在一次电池，是应用量最大的电池正极材料。二氧化锰依据来源主要分为天然二氧化锰、化学二氧化锰、活性二氧化锰、电解二氧化锰等。可以用在一次碱锰电池、锌锰电池、锂锰电池等领域。随着数码产业的发展，3V可充锂/锂锰氧锰电池得到迅速的应用。这种电池主要用于计算机中央处理单元(CPU)的时钟记忆电路，市场需要量非常大。这种电池的核心和关键是正极材料：可充锂锰氧复合材料。这种材料是以二氧化锰为原材料，通过锂离子的插入，形成一种复合锂锰氧结构，可以实现浅充放电万次以上的循环寿命。

[0003] 一般复合锂锰氧的合成方法都是采用固相反应：将锂盐和二氧化锰混合均匀后，在300-500℃之间烧结，即可得到成品。Banov等(Sci Eng, 2003, B100: 87)、Masaki(Electrochim Acta, 1999, (45): 273)、Wu(J Power Sources, 1995, 54: 367)等、刘金成等(电源技术, 2004, 28(3): 153)都是采用此方法合成复合锂锰氧材料。CN101746829A提出一种可充锂锰电池正极材料复合二氧化锰的制备方法：首先将市售电解MnO₂材料酸浸后过滤清洗，洗涤后的物料进行细致研磨。再加入重量比为0.3-0.5%的非离子表面活性剂，在密封反应釜内加热到120-140℃，恒温3-5小时。降温后过滤烘干。然后将烘干的物料放入电炉煅烧。将煅烧后的MnO₂与化学纯的硝酸锂混合，其摩尔比为1:(0.3-0.4)，干态混磨后在260-400℃，空气气氛下烧结10-24小时。再经过干态球磨和过筛，制成所需要的复合MnO₂材料。一般研究认为，Li_{0.33}MnO₂具有最佳的性能。

[0004] 以上方法中，材料需要长时间的烧结过程。另外，由于混合效果和烧结过程不充分，造成产品纯度较低。实验分析表明，以上方法制备的材料纯度一般小于99%。在充放电过程中循环寿命只是国外最好产品的70-80%。因此，提高材料的纯度和反应活性，是本材料制备中的关键问题。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是：提供一种可充锂锰氧复合材料Li_{0.33}MnO₂的合成方法。该方法制备的可充锂锰氧复合材料产品纯度高达99.5%以上，烧结时间在3-8小时以内，产品形貌和电化学容量稳定，易于扩大生产。

[0006] 本发明解决该技术问题所采用的技术方案是：

[0007] 1、首先采用稀酸溶液洗涤电解二氧化锰，搅拌1-3小时，洗去低价锰离子和杂质离子，二氧化锰和酸溶液的重量比为1:(5-30)。过滤后每次用二氧化锰5-20倍重量的蒸馏水洗涤、过滤三次；

[0008] 2、二氧化锰云相化处理：在 250-350℃空气气氛下进行热处理 2-4 小时，将二氧化锰转变为单一 γ 相成分。

[0009] 3、物料体系中，以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 或和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的形式加入微量稀土元素 Ce 和 La，加入量为锰摩尔数的 0.1-5%。利用稀土的掺杂变价效应，改善锂离子扩散通道和电荷传导能力，提高材料性能；

[0010] 4、加入 LiNO_3 ，进行高能机械合金法研磨，按照料球重量比 1 : (3-10) 进行干法高速球磨 1-3 小时，形成具有大量微观亚稳态的亚微米结构的均匀体系，可以实现成品低温快速合成；

[0011] 5、采用分步煅烧工艺，首先使材料体系达到 LiNO_3 材料熔点 (264℃) 以上 5-10℃，形成液相包覆固相的反应体系，反应 1-2 小时后，提高到烧结温度 350-500 度，烧结 2-8 小时。降温，过筛得到成品。

[0012] 上述中的稀酸溶液为摩尔浓度为 0.1-5M 的稀盐酸、硫酸或硝酸水溶液。

[0013] 上述方法中的摩尔浓度、过滤、研磨、煅烧工艺均是本技术领域通用的公知工艺。

[0014] 本发明的有益效果是：

[0015] 1. 本发明方法可以使原料二氧化锰品质均一，保证了中控和成品的稳定。。

[0016] 2. 通过机械合金化，大大提高了材料的反应活性，使材料体系可以在短时间烧成。

[0017] 3. 采用本发明方法制造的复合锂锰氧材料，纯度高达 99.5% 以上，材料的成分均匀、使用效果良好，循环性能达到了国际同类产品先进水平。

具体实施方式

[0018] 实施例 1

[0019] 首先采用 30 公斤 0.1M 的稀盐酸溶液中，加入 1 公斤电解二氧化锰，搅拌 1 小时，过滤。然后每次用 5 公斤的蒸馏水洗涤、过滤三次。在 250℃空气气氛下进行热处理 2 小时，冷却到室温。加入 3.747g 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 0.26 公斤的 LiNO_3 。加入 3 公斤研磨球，干法高速研磨 1 小时。在电炉中升温到 269℃，保温 1 小时后，提高到 350℃，烧结 8 小时。降温，过筛得到 $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ 成品，其中掺有二氧化锰摩尔数 0.1% 的稀土 Ce。

[0020] 实施例 2

[0021] 首先采用 50 公斤 5M 的稀硫酸溶液中，加入 10 公斤电解二氧化锰，搅拌 3 小时，过滤。然后每次用 300 公斤的蒸馏水洗涤、过滤三次。在 350℃空气气氛下进行热处理 4 小时，冷却到室温。加入 1.87 公斤 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 2.62 公斤的 LiNO_3 ，然后加入 100 公斤研磨球，干法高速研磨 3 小时。在电炉中升温到 274℃，保温 2 小时后，提高到 500℃，烧结 2 小时。降温，过筛得到 $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ 成品，其中掺有二氧化锰摩尔数 5% 的稀土 Ce。

[0022] 实施例 3

[0023] 首先采用 20 公斤 1M 的稀硝酸溶液中，加入 2 公斤电解二氧化锰，搅拌 2 小时，过滤。然后每次用 200 公斤的蒸馏水洗涤、过滤三次。在 300℃空气气氛下进行热处理 3 小时，冷却到室温。加入 37.36g 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 0.524 公斤的 LiNO_3 。再加入 160 公斤研

磨球，干法高速研磨 2 小时。在电炉中升温到 270℃，保温 1.5 小时后，提高到 420℃，烧结 6 小时。降温，过筛得到 $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ 成品，其中掺有二氧化锰摩尔数 1% 的稀土 La。

[0024] 实施例 4

[0025] 在 3 吨浓度为 1.5M 的稀硫酸溶液中，加入 200 公斤电解二氧化锰，搅拌 1.5 小时，过滤。然后每次用 2 吨的蒸馏水洗涤、过滤三次。在 290℃ 空气气氛下进行热处理 2.5 小时，冷却到室温。加入 11.21 公斤的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 52.4 公斤的 LiNO_3 。加入 1 吨的研磨球，干法高速研磨 1.5 小时。在电炉中首先升温到 272℃，保温 1.5 小时后，提高到 410℃，烧结 5 小时。降温，过筛得到 $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ 成品，其中掺有二氧化锰摩尔数 1.5% 的稀土 La。