

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/48

H01M 4/04 C01D 15/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99111152.4

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1102805C

[22] 申请日 1999.7.28 [21] 申请号 99111152.4

[71] 专利权人 北京大陆太极电池有限公司

地址 100176 北京经济技术开发区宏达北路 8 号 1 号厂房

[72] 发明人 唐致远 杨冬平 郭鹤桐 李建纲

[56] 参考文献

US5169736A 1992.12.08 H01M6/14

US5783333A 1998.07.21 H01M4/02

审查员 罗 宁

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

[54] 发明名称 溶胶 - 凝胶法制备锂二次电池正极材料 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的新方法

[57] 摘要

本发明涉及溶胶 - 凝胶法制备锂二次电池正极材料 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.3$) 的新方法, 用于锂二次电池的正极材料及制备方法, 这种材料为掺铬锂锰复合氧化物 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.3$)。溶胶 - 凝胶三步合成法制备这种材料的步骤是: 将所用金属的硝酸盐按 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Cr}$ (原子比) = $1 \sim 1.05 : 2 - X : X$ 的比溶于柠檬酸的乙二醇溶液中制成胶体, 再经 $60 \sim 180^\circ\text{C}$ 真空干燥、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 热分解后于 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 热处理 $6 \sim 12$ 小时。该产物用于锂二次电池的正极材料, 具有比容量高、循环性能优良等特点, 其充放电循环前十次放电的平均比容量高达 128mAh/g , 完全可以和 LiCoO_2 相媲美, 但成本非常低。

ISSN 1008-4274

1. 一种溶胶—凝胶法制备锂二次电池正极材料 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的方法，其特征是：

(1) 将金属硝酸盐按原子比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Cr}=1\sim 1.05:2-X:X$ 的比例溶于柠檬酸的乙二醇溶液中制成胶体，其中 $0<X<0.3$ ；

(2) 经 $60\sim 180^\circ\text{C}$ 真空干燥；

(3) $200\sim 300^\circ\text{C}$ 热分解；

(4) $500\sim 800^\circ\text{C}$ 热处理 6~12 小时制得。

溶胶-凝胶法制备锂二次电池正极材料

 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的新方法

一、技术领域

本发明属于能源技术领域，特别涉及锂二次电池正极材料掺铬锂锰复合氧化物 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.3$) 的制备方法，利用此法制得的电极材料具有容量高、循环性能好等特点。

二、背景技术

锂二次电池正极材料 LiMn_2O_4 具有高容量、低成本、低污染等显著的优点，被认为是继 LiCoO_2 之后首选的正极材料，但其较差的循环性限制了其应用。Li Guohua 等(J. Electrochem. Soc., 143(1),178,1996)采用掺杂 Co、Cr、Ni 改善了 LiMn_2O_4 的循环性能。他们以 Li_2CO_3 、 $\text{Mn}(\text{CHCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 Cr_2O_3 为原料，在 600°C 下预处理 6 小时后，于 750°C 合成 3 天制得了 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.33$)。Robertson 等(J. Electrochem. Soc.,144(10),3500,1997)用混合的计量氧化物、碳酸盐或氢氧化物直接在控制气氛下于 800°C 煅烧 20~45 小时制得了循环可逆容量达 110mAh/g 的低掺杂正极材料 $\text{LiCr}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 。最近，D. Zhang 等(J. Power Sources 76,81,1998)采用高压固态反应制备了 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ，其比容量也超过了 110 mAh/g。虽然这些文献中合成的 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 都具有较高比容量与优良的循环性能，但由于都采用固态反应，原料混合不均匀，热合成温度过高，合成时间过长，易造成产物缺陷，影响其比容量与循环性能。

三、发明内容

本发明的目的是克服现有技术中的缺点，采用能在原子水平上混合的溶胶-凝胶法制备出高容量、优良循环性能的正极材料 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.3$)。

本发明中正极材料 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.3$) 化合物的制备方法为：将所用金属的硝酸盐按 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Cr}$ (原子比)=1~1.05:2-X:X 的比溶于柠檬酸的乙二醇溶液中制成胶体，再经 $60\sim 180^\circ\text{C}$ 真空干燥、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 热分解、 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 热处理 6~12 小时。

采用双电极式 Swagelock 模拟电池对 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (固态法)以及本发明的掺铬锂锰复合氧化物进行性能测试，电池的正极材料组成如下：75~90%正极活性材料，10~15%导电剂乙炔黑，5~10%的粘结剂聚四氟乙烯乳液。电池的负极为锂片，电解液为 1M LiPF_6 的 1:1 碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二乙酯(DEC)溶液，隔膜为 Cellgard2500 微孔隔膜。

四、附图说明

图 1 为 Li/LiCoO_2 电池的循环性能曲线；

图 2 为 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的循环性能曲线；

图 3 为 $\text{Li}/\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (固态法)电池的循环性能曲线；

图 4 为 $\text{Li}/\text{LiCr}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (溶胶-凝胶法)电池的循环性能曲线。

五、具体实施方式

下面通过实例对比显示本发明专利的有利效果。

例 1

将日本进口 LiCoO_2 正极材料按前述制成薄片进行性能测试，典型极片重量为 15~20mg，直径 1cm，在 4.25~2.75V 电压范围内以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流恒流充放。测试结果如图 1 所示，该图显示了 Li/LiCoO_2 电池的循环性能。

例 2

将 Li_2CO_3 与 MnCO_3 按 $\text{Li}:\text{Mn}$ (原子比) = 1:2 的比例充分混合，置于瓷坩埚内，在空气中于 600°C 预处理 6 小时，然后于 750°C 下加热 48 小时。所得产物按前述制成正极薄片进行充放电测试，典型极片重量 15~20mg，直径 1cm，以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流恒流充放，电压范围 4.3~3.35V。测试结果如图 2 所示，该图显示了 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的循环性能。

例 3

按 Li Guohua 等(J. Electrochem. Soc., 143(1),178,1996) 的固态法合成 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ，所得产物按前述制成正极薄片进行充放电测试，典型极片重量 15~20mg，直径 1cm，以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流恒流充放，电压范围 4.3~3.35V。测试结果如图 3 所示，该图显示了 $\text{Li}/\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (固态法)电池的循环性能。

例 4

将硝酸锂、硝酸锰与硝酸铬按 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Cr}$ (原子比)=1:2-X:X 的比溶于柠檬酸的乙二醇溶液中制成胶体，于 140°C 蒸除过量溶剂后经 180°C 真空干燥制成前体物，将前体物研磨后置于瓷坩埚内，在空气中于 300°C 热分解，然后于 600°C 热处理 8 小时。所得产物按前述制成正极薄片进行充放电测试，条件同例 2。测试结果如图 4 所示，该图显示了 $\text{Li}/\text{LiCr}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (溶胶-凝胶法)电池的循环性能。

上述各实例的测试结果对比在下表中示出。从表中可以看出，采用本发明[例 4]制备的掺铬锂锰复合氧化物与 LiCoO_2 相比具有相近的比容量；与 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (固态法)相比，其比容量明显提高，且循环性能优良。因此，用本发明制备的掺铬锂锰复合氧化物完全可以取代 LiCoO_2 作为锂二次电池的正极材料。

表 1 各种材料前十次的充放电性能对照表

实例编号	正极材料	平均比容量 (mAh/g)	平均容量衰减 (mAh/循环)
1	LiCoO_2	120	3
2	LiMn_2O_4	97	5
3	$\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	115	0.4
4	$\text{LiCr}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	128	0.5

本发明的有益效果：

采用本发明溶胶-凝胶法制备的新材料其充放电循环性能优良，其前十次放电平均比容量达 128mAh/g，可以与 LiCoO_2 材料相媲美，但其成本相对却便宜的多。

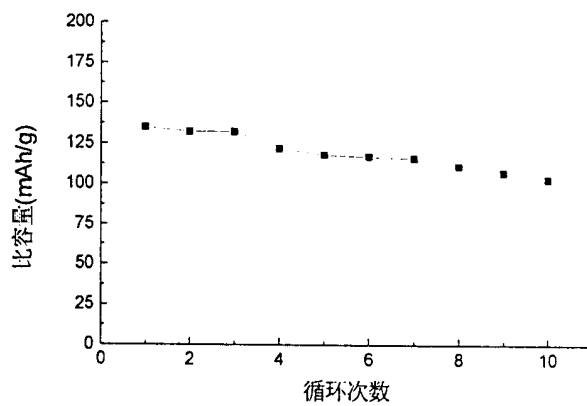


图 1

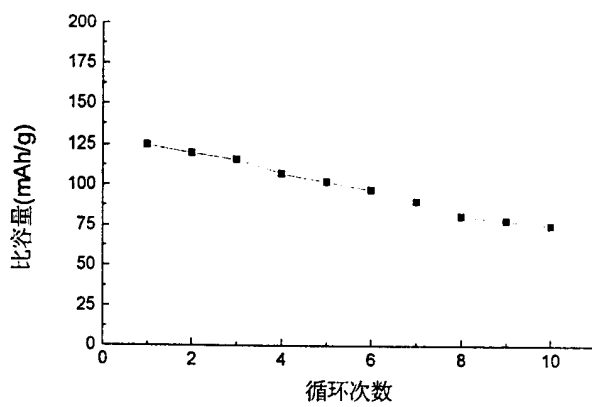


图 2

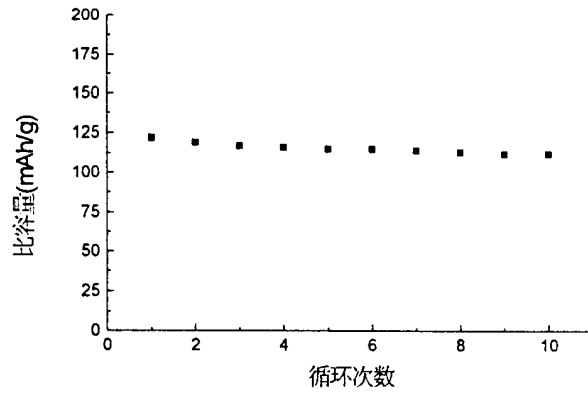


图 3

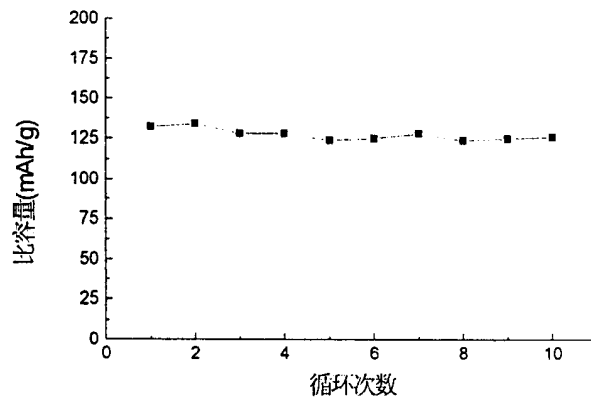


图 4