

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03131933.5

H01M 4/04

H01M 4/48

H01M 4/50

C01D 15/02

C01G 45/02

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1225041C

[22] 申请日 2003.6.19 [21] 申请号 03131933.5

[71] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 杨 彧 周益明 忻新泉

审查员 高天柱

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 黄嘉栋

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 低热固相反应制备锂锰氧化物的方法

[57] 摘要

一种低热固相反应制备锂锰氧化物的方法，它是将醋酸锂、醋酸锰和固相的有机酸、或醇、或糖、或氨基酸按化学计量比混合，在室温下研磨，然后将得到的混合物于 75 ~ 85℃干燥后，在 350 ~ 850℃下煅烧 12 ~ 18 小时即得到最终产物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ ，其中 $X = -0.1 \sim +0.2$ ，根据化学计量比不同，得到尖晶石型的 LiMn_2O_4 或层状的 LiMnO_2 。本发明的方法不需要任何溶剂，而且产品纯度很高，产率也一般在 95% 以上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种低热固相反应制备锂锰氧化物的方法，其特征是它由下列步骤组成：
步骤一、将醋酸锂、醋酸锰和固相的有机物按化学计量比混合，在室温下研磨，以使混合物混合均匀，锂和锰的物质的量之和：有机物的物质的量 = 1：0.4~1：2，所述的有机物是季戊四醇、蔗糖或葡萄糖，
步骤二、将步骤一得到的混合物于 75~85℃干燥后，在 350~850℃下煅烧 12~18 小时即得到最终产物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ ，其中 $X = -0.1 \sim +0.2$ ，根据化学计量比不同，得到尖晶石型的 LiMn_2O_4 或层状的 LiMnO_2 。
2. 根据权利要求 1 所述的制备锂锰氧化物的方法，其特征是锂和锰的物质的量之和：有机物的物质的量 = 1：1~1：1.2。
3. 根据权利要求 1 所述的制备锂锰氧化物的方法，其特征是制备尖晶石型的 LiMn_2O_4 的煅烧温度为 550℃—600℃。
4. 根据权利要求 1 所述的制备锂锰氧化物的方法，其特征是制备层状的 LiMnO_2 的煅烧温度为 400℃—450℃。
5. 根据权利要求 1 所述的制备锂锰氧化物的方法，其特征是：在制备 LiMn_2O_4 的步骤一中，在醋酸锂和醋酸锰中加入化学计量比的碳酸铬或三氧化钇，得到的最终产物为 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ，其中 $0 < y \leq 0.1$ 。

低热固相反应制备锂锰氧化物的方法

一、技术领域

本发明涉及锂、锰盐制备锂锰氧化物的方法。

二、背景技术

近年来，具有体积小、质量轻、比能量高、无记忆效应等等优点的锂离子电池已经成为全世界研究的热点，而锂离子电池正极材料的选择正是最重要的一个环节。相对于 LiCoO_2 和 LiNiO_2 ，尖晶石型的 LiMn_2O_4 和层状的 LiMnO_2 具有锰金属资源丰富，价格低廉，制备方法简单，环境污染小等优点，因此它们被认为是新一代锂离子二次电池最有希望的正极材料。

传统固相反应法直接采用锂盐和锰盐混合煅烧制备锂锰化合物，但该方法所得产物颗粒大且不均匀，化学计量比难控制，反应温度高、时间长、成本高，且易导致锂的损失。

三、发明内容

本发明的目的是提供一种在较低温度下使锂盐和锰盐固相反应制备尖晶石型的 LiMn_2O_4 或层状的 LiMnO_2 的方法。本发明的另一个目的是提供制备掺入 Cr 或 Y 金属离子的上述锂锰氧化物的方法。

本发明的技术方案如下：

一种低热固相反应制备锂锰氧化物的方法，它由下列步骤组成：

步骤一、将醋酸锂、醋酸锰和固相的有机物按化学计量比混合，在室温下研磨，以使混合物混合均匀，锂和锰的物质的量之和：有机物的物质的量 = 1：0.4~1：2，优选的锂和锰的物质的量之和：有机物的物质的量 = 1：1~1：1.2，所述的有机物是有机酸、或醇、或糖、或氨基酸，

步骤二、将步骤一得到的混合物于 75~85℃ 干燥后，在 350~850℃ 下煅烧 12~18 小时即得到最终产物 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ ，其中 $X=-0.1\sim 0.2$ 。根据化学计量比不同，可以得到尖晶石型的 LiMn_2O_4 或层状的 LiMnO_2 ，制备尖晶石型的

LiMn_2O_4 优选的煅烧温度为 $550^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ，制备层状的 LiMnO_2 优选的煅烧温度为 $400^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ 。

上述制备锂锰氧化物的方法，在制备 LiMn_2O_4 的步骤一中，可以在醋酸锂和醋酸锰中加入化学计量比的碳酸铬或三氧化钇，得到的最终产物为

$\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ，其中 $0 < y \leq 0.1$ 。

上述制备锂锰氧化物的方法的步骤一中，有机酸可以是草酸、柠檬酸、丙烯酸、苯甲酸、反丁烯二酸、酒石酸或丙二酸，固相的醇可以是季戊四醇，糖可以是蔗糖或葡萄糖，氨基酸可以是谷氨酸。

本发明的合成方法不需要任何溶剂，反应条件简单，操作方便，所用原料价格低廉。因此本发明的方法是一种无污染，低成本、安全易行的由锂锰盐制备锂锰电池正极材料锂锰氧化物的方法。而且产品纯度很高，产率也一般在 95% 以上。

本发明的方法采用了低温固相络合反应法，先利用有机物和锂、锰盐形成络合中间体，再煅烧，可使锂盐和锰盐在较低温度下生成尖晶石型的 LiMn_2O_4 和层状的 LiMnO_2 。此法保持了传统的高温固相反应操作简便的优点，同时具备高温固相反应不具备的合成温度低，反应时间短的特点。

本发明采用了多种不同类型的有机物作为还原剂和分散剂来代替有机酸，先和锂盐、锰盐混合研磨形成中间体，低热下烘干得前驱体，再煅烧得到终产物。通过 XRD 检测，所得产物正是纯尖晶石型的 LiMn_2O_4 和层状的 LiMnO_2 （通过改变原料的化学计量比，同法可得到两种产物）。

本发明还将 Cr 和 Y 两种金属离子通过此固相反应法成功的掺入尖晶石型的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。同时产物中 Li、Mn、Cr、Y 等各金属离子的计量比可通过反应物的计量比来调节控制，即反应前后各金属离子的计量比相同，因此可方便的调节 x、y 的值，以获得最佳比例。这种经过掺杂改进的 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 能大大提高 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的电化学循环性能。

四、附图说明

图 1 为不同有机物制备的各种 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的 XRD 衍射谱图，其中：

a: 由实施例 1 方法制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ；

- b: 由实施例 2 制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$;
- c: 由实施例 6 制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$;
- d: 由实施例 7 制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$;
- e: 由实施例 3 制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$;
- f: 由实施例 4 制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$;
- g: 由实施例 8 制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$;
- h: 由实施例 9 制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 。

图 2 为不同有机物制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 的 XRD 衍射谱图, 其中:

- a: 由草酸制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$
- b: 由葡萄糖制备的 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 。

图 3 为 XPS 能谱图: $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 中的 Mn2P 谱图。

图 4 为 XPS 能谱图: $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 中 Mn2P 谱图。

五、具体实施方式

以下通过实施例进一步说明本发明的方法。

1、制备纯的尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

实施例 1. 分别称取 0.5 克醋酸锂、2.2 克醋酸锰和 2.1 克草酸, 在玛瑙研钵研磨约一个小时, 使三种物质充分混合均匀。将此混合物于 80°C 下充分干燥, 再充分研细此中间产物。最后置于坩锅中于 850°C 下煅烧 12 小时左右, 得到黑色的富锂尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

实施例 2. 分别称取 0.5 克醋酸锂、2.2 克醋酸锰和 0.7 克草酸, 在玛瑙研钵研磨约一个小时, 使三种物质充分混合均匀。将此混合物于 75°C 下充分干燥, 再充分研细此中间产物。最后置于坩锅中于 600°C 下煅烧 12 小时左右, 得到黑色的富锂尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

实施例 3. 分别称取 0.5 克醋酸锂、2.2 克醋酸锰和 5.7 克蔗糖, 在玛瑙研钵研磨约一个小时, 使三种物质充分混合均匀。将此混合物于 80°C 下充分干燥, 再充分研细此中间产物。最后置于坩锅中于 600°C 下煅烧 15 小时左右, 得到黑色的富锂尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

实施例 4. 分别称取 0.5 克醋酸锂、2.2 克醋酸锰和 1.9 克蔗糖, 在玛瑙研钵研磨约一个小时, 使三种物质充分混合均匀。将此混合物于 85 °C 下充分干燥, 再充分研细此中间产物。最后置于坩锅中于 550 °C 下煅烧 18 小时左右, 得到黑色的富锂尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

实施例 5. 分别称取 0.44 克醋酸锂、2.2 克醋酸锰和 3.524 克柠檬酸, 在玛瑙研钵研磨约一个小时, 使三种物质充分混合均匀。将此混合物于 80 °C 下充分干燥, 再充分研细此中间产物。最后置于坩锅中于 800 °C 下煅烧 12 小时左右, 得到黑色的贫锂尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

同法, 用丙烯酸、谷氨酸、苯甲酸、丙二酸、反丁烯二酸、酒石酸、葡萄糖、季戊四醇等有机物分别代替草酸、蔗糖、柠檬酸也可得到同样的产物。

2、制备掺杂的尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

实施例 6. 分别称取 0.44 克醋酸锂、2.113 克醋酸锰、0.067 克碳酸铬和 2.283 克季戊四醇同例 1 法研磨 (研磨时间略微延长效果更佳), 80 °C 干燥后所得混合物研细后置于坩锅中, 于 600 °C 下煅烧 16 小时左右得黑色的产物, 为掺杂尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 。

实施例 7. 分别称取 0.42 克醋酸锂、2.178 克醋酸锰、0.01 克三氧化钇和 2.517 克酒石酸同实施例 6 法研磨, 80 °C 干燥后所得混合物研细后置于坩锅中, 于 600 °C 下煅烧 16 小时左右得黑色的产物, 为掺尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 。

实施例 8. 分别称取 0.50 克醋酸锂、2.178 克醋酸锰、0.027 克碳酸铬和 1.75 克丙二酸同实施例 6 法研磨, 干燥后所得混合物研细后置于坩锅中, 于 600 °C 下煅烧 16 小时左右得黑色的产物, 为掺尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 。

实施例 9. 分别称取 0.42 克醋酸锂、2.178 克醋酸锰、0.01 克三氧化钇和 3.3 克葡萄糖同实施例 6 法研磨, 80 °C 干燥后所得混合物研细后置于坩锅中, 于 600 °C 下煅烧 16 小时左右得黑色的产物, 为掺尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 。

同法, 用草酸、柠檬酸、丙烯酸、谷氨酸、苯甲酸、反丁烯二酸、蔗糖、葡萄糖等有机物分别代替季戊四醇、酒石酸、丙二酸也可得到同样的产物。

所得部分产物的 XRD 衍射谱图见图 1。

由图 1 的 XRD 谱图可知实施例 1~9 都可以得到纯尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，并且分别在掺入 Cr、Y 两种离子以后结构不发生变化，采用前述 11 种有机物也都可以得到相同结果。但是掺杂后的样品和未掺杂的相比较，其各衍射峰强度较低，说明结晶性稍差。煅烧温度也对样品的颗粒大小和结晶性有很大影响，相同时间下，煅烧温度越高则所得产物颗粒越大，结晶性也越好。

3、制备纯的层状的 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$

实施例 10. 分别称取 0.5 克醋酸锂、1.1 克醋酸锰和 1.409 克草酸，同实施例 1 法研磨、干燥后所得混合物研细后置于坩锅中，于 450°C 下煅烧约 18 小时，得到红褐色产物，为富锂的层状 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 。

实施例 11. 分别称取 0.44 克醋酸锂、1.1 克醋酸锰和 2.215 克葡萄糖，同例 1 法研磨、干燥后所得混合物研细后置于坩锅中，于 450°C 下煅烧约 18 小时，得到红褐色产物，为贫锂的层状 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 。

同法，用柠檬酸、丙烯酸、谷氨酸、苯甲酸、丙二酸、反丁烯二酸、酒石酸、蔗糖、季戊四醇等有机物分别代替草酸和葡萄糖也可得到同样的产物。

本发明方法制得的 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 的 XRD 衍射谱图见图 2。

图 2 和层状 LiMnO_2 的标准谱图基本一致，说明所得产物就是层状的 LiMnO_2 。

采用前述 11 种有机物做络合剂都可得到同样的结果。

备注：尖晶石型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和层状的 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 的 XRD 标准谱图的图形基本一致，但后者的出峰角度略大，试验所得结果与其相符合。

实施例 12. XPS 谱图分析

如图 3、4 所示：在 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 里， $\text{Mn}2\text{P}_{3/2}$ 的电子结合量 642.05eV ， $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 中 $\text{Mn}2\text{P}_{3/2}$ 的电子结合量为 641.8eV （用炭标校正后的数值，以下同）。而 MnO_2 中 $\text{Mn}2\text{P}_{3/2}$ 的电子结合量为 642.2eV ， Mn_2O_3 中 $\text{Mn}2\text{P}_{3/2}$ 的电子结合能为 641.7eV ， $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 中 $\text{Mn}2\text{P}$ 的峰宽度也较 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 中 $\text{Mn}2\text{P}$ 的峰宽度大的多，所以可知其有三价和四价两种状态的 Mn，其中四价锰含量较多。这是由于过量的锂进入尖晶石八面体 16d 位取代 Mn^{3+} ， Mn^{4+} 的浓度相应的也要增

加以维持电荷平衡，从而提高了锰的平均化合价，锰化合价的提高也能有效防止 Jahn-Teller 效应的发生，提高其循环性能。从 Cr2P 的能谱图可知，其和三价铬的标准谱图完全符合，因此 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 中的 Cr 为三价。

$\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ 中 Mn2P3/2 的电子结合能为 641.8eV，与三价锰的位置基本符合，峰宽度小，应为单一价态的三价锰。

实施例 13. 锂锰氧化物的元素分析

表 1 为 ICP 元素分析结果

表 1 不同样品中 Li、Mn、Cr、Y 等元素的含量

名称	Li	Mn	Cr	Y
A	3.83%	53.3%	2.62%	0
B	3.6%	57%	2.6%	0
C	3.6%	61%	0	0.94%
D	6.21%	46%	0	0

A: 由草酸制备，再于 600℃ 下煅烧 10h 所得 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

B: 由葡萄糖制备，再于 600℃ 下煅烧 16h 所得 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

C: 由葡萄糖制备，再于 600℃ 下煅烧 16.5h 所得 $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$

D: 由草酸制备，再于 450℃ 下煅烧 18h 所得 $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$

备注：各样品所用原料的化学剂量比不一样。

由表 1 可知：Cr 和 Y 两种金属离子通过此固相反应法成功的掺入尖晶石型的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。同时产物中 Li、Mn、Cr、Y 等金属离子的摩尔分数比可通过反应物的比例来调节，即反应前后各金属离子的比例相同，因此可方便的调节 x、y 的值，以获得最佳比例。这种经过掺杂改进的 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M 为其他的金属元素，以下同) 能大大提高 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的电化学循环性能。

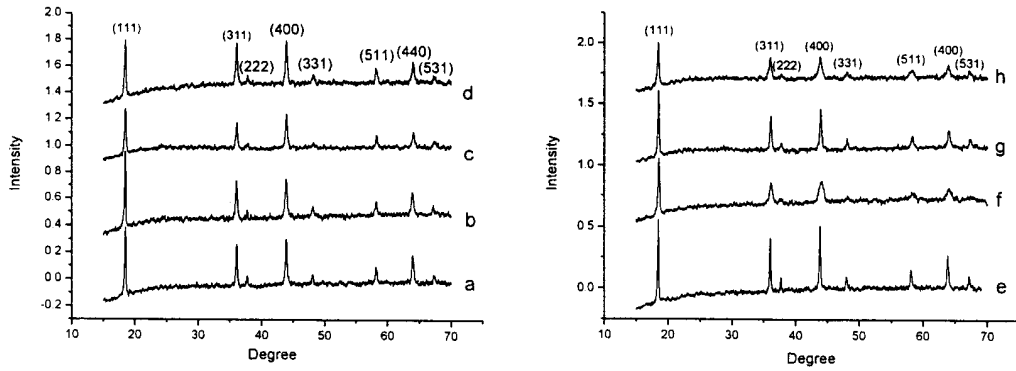


图 1

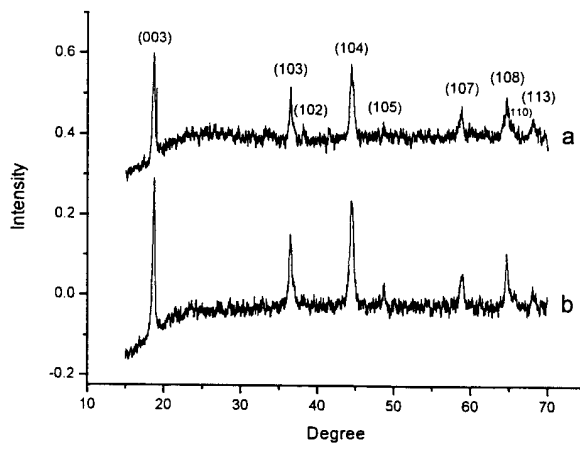


图 2

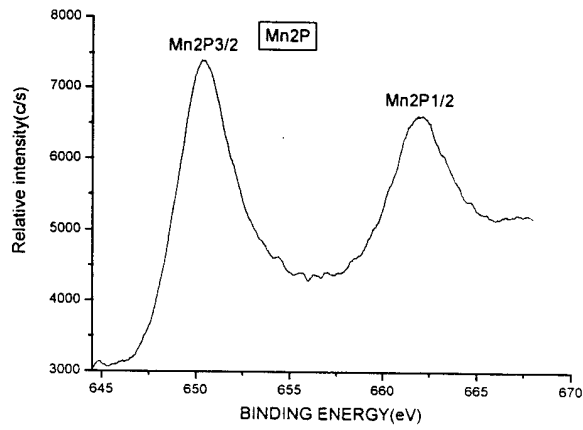


图 3

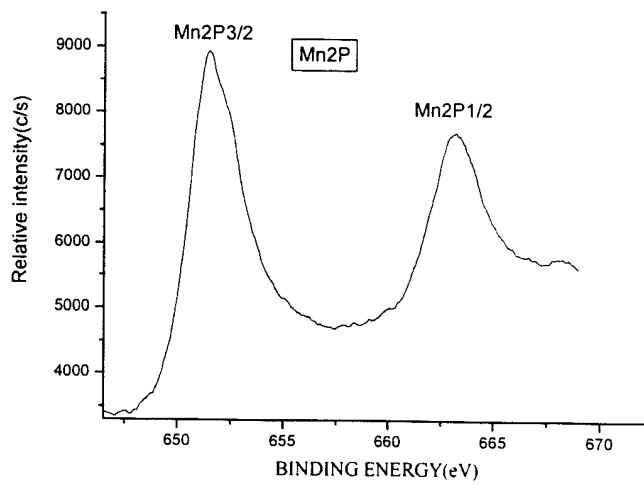


图 4