

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410021658.7

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

C01D 15/02 (2006.01)

C01G 1/02 (2006.01)

C01G 45/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年2月22日

[11] 授权公告号 CN 1243385C

[22] 申请日 2004.1.10

[21] 申请号 200410021658.7

[71] 专利权人 昆明理工大学

地址 650031 云南省昆明市学府路253号

[72] 发明人 戴永年 杨斌 姚耀春 陈为亮

刘大春 杨部正 刘永成 旦义明

吴昆华

审查员 武绪丽

[74] 专利代理机构 昆明慧翔专利事务所

代理人 程韵波

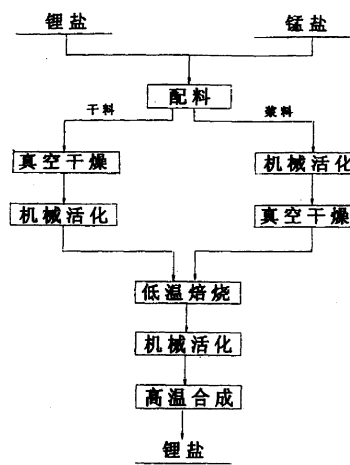
权利要求书2页 说明书4页 附图4页

[54] 发明名称

一种锂离子电池正极材料的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种锂离子电池正极材料的制造方法，该法是先将锂盐和锰盐按一定的摩尔计量比进行配料，配好的物料在高速球磨机上进行机械活化和混料处理，再在低温下进行预处理，最后在高温下焙烧合成，得到尖晶石正极材料。采用高速球磨机进行机械活化和混料处理，保证了原料混合的均匀性，降低了合成温度，晶粒微小而均匀，通过两步合成法可使低温下合成的缺陷型尖晶石结构得到修复和完善，容易得到纯相的尖晶石正极材料，减小其高温容量衰减率，制成的尖晶石正极材料价格低廉，工艺流程简单，无污染，易于工业化规模生产。



1、一种锂离子电池正极材料的制造方法，将锂盐和锰盐按比例配制，并在球磨机上进行机械活化和混料处理，再在低温下进行预处理，最后在高温下焙烧合成，得到尖晶石正极材料，其特征是：

(1) 以锂盐和锰盐为反应原料，Li/Mn 的摩尔计量比在 0.95~1.03: 2 之间，配好的物料可按两种方案 a 或 b 进行：

a、配好的物料在真空干燥箱内于 120~200℃ 下真空干燥 3~12 小时，然后自然冷却得到干混合料；

b、配好的物料加入有机溶剂乙醇或者丙酮，调成浆料状，物料与有机溶剂的质量比为 100:15；

(2) 将上述得到的混合料放入球磨罐中，以 200~600 转/分的速率高速球磨，进行机械活化处理，球磨时间控制在 6~30 小时，如果是浆料则球磨完成后，要进行真空干燥以除去有机溶剂；

(3) 机械活化后的物料放入烧结炉内，先在 300~500℃ 下低温恒温预处理 6~12 小时，待冷却后取出，再进行机械球磨活化处理 30 分钟~2 小时，最后在 600~850℃ 的温度下合成 12~36 小时，随炉自然冷却后即可获得尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。

2、根据权利要求 1 所述的正极材料的制造方法，其特征是：所述的锂盐为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂中的一种。

3、根据权利要求 1 所述的正极材料的制造方法，其特征是：所述的锰盐为二氧化锰、三氧化二锰、碳酸锰、硝酸锰中的一种。。

4、根据权利要求 1 所述的正极材料的制造方法，其特征是：将 LiOH 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 按 Li/Mn 为 0.95: 2 的摩尔比称量配料，配好后在 120℃ 下真空干燥 8 小时，待其冷却后放入玛瑙球磨罐中在行星式球磨机上以 450 转/分的速率球磨，进行机械活化处理 15 小时，然后先在 450℃ 下恒温预处理 6 小时，冷却后球磨活化 30 分钟，然后在 700℃ 下恒温合成 36 小时，随炉自然冷却后得到尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。

5、根据权利要求 1 所述的正极材料制造方法，其特征是：将 LiNO_3 和 MnCO_3

按 Li/Mn 为 1: 2 的摩尔比称量配料, 配好后在 150°C 下真空干燥 6 小时, 待其冷却后放入玛瑙球磨罐中在行星式球磨机上以 500 转/分的速率球磨, 进行机械活化处理 18 小时, 然后先在 450°C 下恒温预处理 10 小时, 冷却后球磨活化 1.5 小时, 再在 800°C 下恒温合成 30 小时, 随炉自然冷却后得到尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。

6、根据权利要求 1 所述的正极材料制造方法, 其特征是: 将 Li_2CO_3 和电解 MnO_2 按 Li/Mn 为 1.03: 2 的摩尔比称量配料, 配好的混合物与乙醇按质量比为 100: 15 的比例加入乙醇调成浆料状, 放入玛瑙球磨罐中在行星式球磨机上以 600 转/分的速率球磨, 进行机械活化处理 25 小时, 球磨完成后放入真空干燥箱中在 180°C 干燥除去乙醇, 干燥的物料球磨 30 分钟成粉状料, 然后先在 450°C 下恒温预处理 12 小时, 冷却后球磨活化 2 小时, 再在 800°C 下恒温合成 24 小时, 随炉自然冷却后得到尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。

一种锂离子电池正极材料的制造方法

一、技术领域：

本发明涉及一种锂离子电池正极材料的制造方法，属于材料合成领域。

二、背景技术：

锂离子电池自 1991 年商品化以来得到迅猛发展，不仅被广泛应用于移动电话、摄像机、笔记本电脑等便携式设备，还被列为电动汽车、航天航空、军事设备以及储能装置的候选电源。锂离子电池正极材料不仅作为电极材料参与电化学反应，而且还是锂离子的“贮存库”。因此，锂离子电池正极材料研究进展直接制约着锂离子电池的发展。

目前锂离子电池正极材料的研究热点主要集中在三种富锂的过渡金属氧化物锂钴氧、锂镍氧、锂锰氧 (LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4)。其中由于锂钴氧制备简单，实际比容量高，循环稳定性好等优点，所以率先商品化。但是钴的资源相当有限，世界可采量仅 830 万吨，导致锂钴氧价格昂贵，所以资源紧缺必将成为限制其进一步发展的主要障碍；锂镍氧虽然较锂钴氧便宜，但要得到电化性较好的 LiNiO_2 比较困难，制备工艺复杂，不宜实现工业化，如考虑到合成工艺的成本，其价格优势也比 LiCoO_2 高不了多少；而尖晶石 LiMn_2O_4 中锰是地球上排行第 12 的丰产元素，我国的锰资源更占世界各国之首，其资源丰富价格低廉，再加之锰无毒且污染小，回收再利用问题已经在一次电池中积累了丰富的经验，制备的 LiMn_2O_4 正极材料安全性高（在动力电源方面相当重要）等优点，引起诸多研究者的极大关注，被认为是最具发展前景的锂离子电池正极材料。因此从可持续发展角度来讲，三种正极材料制备的锂离子电池受限制程度按以下顺序递增： $\text{Li-ion}(\text{Mn}) < \text{Li-ion}(\text{Ni}) < \text{Li-ion}(\text{Co})$ 。

纵观国内外尖晶石 LiMn_2O_4 的研究现状，可知目前尖晶石 LiMn_2O_4 商业化应用的不足之处在于容量较低和高温容量衰减较快，主要表现为充放电过程相结构变化而引起晶格畸变；锂离子完全脱嵌困难，导致循环容量衰减快等。而这些不足之处与材料的合成方法和制备工艺紧密相关，因为合成方法和制备工艺决定着材料的形貌、粒度、比表面积、结晶形态及晶格缺陷等性质。这些物理化学性质直接影响到锂离子的嵌脱性能，即决定着材料的充放电容量和循环寿命等电化学性能。因此，要改善材料的电化学性能，开发真正绿色、高能的锂离子电池锰酸锂正极材料，关键要在材料的合成方法和制备工艺上有所突破。

尖晶石 LiMn_2O_4 的合成方法大致可分为固相法和液相法两类。固相法有高温固相法、熔融浸渍法、微波化学法等，液相法有水解沉淀法、Pechini 法、离子交换法、

溶胶-凝胶法、水热合成法等。虽然合成尖晶石 LiMn_2O_4 的合成方法很多，但是考虑到工艺流程的简单程度，制备条件的易控制程度以及易于产业化生产的特点，目前工业化生产选择的大多数还是高温固相合成法。但传统的高温固相合成法存在反应扩散速度慢，产品物相不均匀，相结构稳定性差，晶粒尺寸大，粒度分布范围宽，反应温度高，反应时间长的缺点。

机械化学作为一门新兴的边缘科学已日益引起人们的注意，研究表明，通过机械力的作用不仅可使物质的晶格产生各种缺陷、位错、原子空位及晶格畸变等，有利于离子的迁移扩散；又可使晶粒产生新的界面，使材料的表面活性增大，表面自由能降低，促进化学反应的进行；还可以使物料充分混合均匀，控制粒度的分布，使一些只有在高温等较苛刻的条件下才能发生的反应在低温下也能得以实现。

三、发明内容

1、本发明的目的：

本发明的目的是为了克服上述现有固相合成法技术的不足，在传统的高温固相合成法的基础上，提出了机械活化——两步固相合成法，以解决固相合成法制备的锂锰氧化物产品物相不均匀，相结构稳定性差，晶粒尺寸大，粒度分布范围宽等缺点；同时以价廉易得的资源为原料，在保证材料性能的前提下降低生产成本；选择工艺流程简单易于工业化生产的技术路线。

2、本发明的技术方案：

图 1 是本发明的工艺流程图。本工艺流程是先将锂盐和锰盐按一定的摩尔计量比进行配料，配好的物料在高速球磨机上进行机械活化和混料处理，然后在低温下进行预处理，再进行机械活化处理，最后在高温下焙烧合成出尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。

具体工艺流程操作步骤如下：

- (1) 以锂盐和锰盐为反应原料，Li/Mn 的摩尔计量比在 0.95~1.03: 2 之间，配好的物料可按两种方案 a 或 b 进行：
 - a、配好的物料在真空干燥箱内于 120~200℃ 下真空干燥 3~12 小时，以防球磨结块，然后自然冷却得到干混合料；
 - b、配好的物料加入有机溶剂乙醇或者丙酮，调成浆料状，物料与有机溶剂的质量比为 100:15；
- (2) 将上述得到的混合料放入球磨罐中，以 200~600 转/分的速率球磨，进行机械活化处理，球磨时间控制在 6~30 小时，如果是浆料则球磨完成后，要进行真空干燥以除去有机溶剂；
- (3) 机械活化后的物料，放入烧结炉内，先在 300~500℃ 下低温恒温预处理 6-12

小时,待冷却后取出,再进行机械球磨活化处理 30 分钟~2 小时,最后在 600~850℃的温度下合成 12~36 小时,随炉自然冷却后即可获得尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。

本发明中所提及的锂盐可以是氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂中的一种,锰盐可以是二氧化锰、碳酸锰、硝酸锰中的一种。

本发明适宜于制备如下的锂锰正极材料:(1) 摩尔计量比和非摩尔计量比的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极材料,其中 $0.90 \leq x \leq 1.15$; (2) 多元掺杂体系 $\text{Li}_x\text{M}_a\text{Mn}_{2-a}\text{O}_{4-b}\text{N}_b$, 其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Cr 、 Ni 、 Al 、 V 等, $\text{N}=\text{F}$ 、 I 、 S 等, 其中 $0.90 \leq x \leq 1.15$, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.5$ 。

本技术和现有技术相比具有以下优点:

- (1) 保证了原料混合的均匀性,通过机械活化处理降低了合成温度,并可通过机械活化控制晶粒的大小和分布,可生成微小晶粒;
- (2) 通过两步合成法可使低温下生成的缺陷型尖晶石结构得到修复和完善,容易制得纯相的尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料,减小其高温容量衰减率;
- (3) 制备的尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料价格低廉,仅为 LiCoO_2 正极材料的 1/10;
- (4) 工艺流程简单,无污染,易于工业化规模生产。

四、附图说明

图 1 是本发明工艺流程图,图 2、3、4、5 分别是实施例 1 的 X 射线衍射分析图、扫描电镜、激光粒度分析及放电比容量曲线图;图 6、7、8、9 分别是实施例 2 的 X 射线衍射分析图、扫描电镜、激光粒度分析及放电比容量曲线图;图 10、11、12、13 分别是实施例 3 的 X 射线衍射分析图、扫描电镜、激光粒度分析及放电比容量曲线图。

具体实施方式

实施例 1

将 LiOH 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 按 Li/Mn 为 0.95:2 的摩尔比称量配料,配好后在 120℃下真空干燥 8 小时,待其冷却后放入玛瑙球磨罐中在行星式球磨机上以 450 转/分的速率球磨,进行机械活化处理 15 小时,然后先在 450℃下恒温预处理 6 小时,冷却后球磨活化 30 分钟,然后在 700℃下恒温合成 36 小时,随炉自然冷却后得到尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。对得到的尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料进行 X-射线衍射分析、扫描电镜、激光粒度分析,测试结果分别见图 2、3、4。

材料的电化学性能测试是组装成双电极模拟电池进行的。正极极片按 LiMn_2O_4 : 乙炔黑: PVDF=85: 8: 7 的比例混合均匀,再用 NMP 调成浆料状,在涂布机上用刀涂法涂在 20 μm 厚的铝薄集流体上,并经干燥、轧制、裁剪等工艺,制成直径为 1 cm^2 ,厚度为 130 μm 厚的正极片。负极采用纯度为 99.9%的金属锂片,隔膜采用 Celgard 2300 PP/PE/PP

复合膜，电解液采用德国 Merck 公司的 1mol/L $\text{LiFP}_6\text{-EC+DMC+DEC}(1:1:1)$ ，在真空氩气手套箱中组装成双电极模拟电池。最后在广州擎天 BS-9300 二次电池检测系统上进行电化学测试。充放电电压 4.3~3.0V，电流为 0.5 mA/cm²。测试结果表明，第 1 次放电比容量为 114.42mAh/g，其放电比容量曲线见图 5 所示。

实施例 2

将 LiNO_3 和 MnCO_3 按 Li/Mn 为 1:2 的摩尔比称量配料，配好后在 150℃ 下真空干燥 6 小时，待其冷却后放入玛瑙球磨罐中在行星式球磨机上以 500 转/分的速率球磨，进行机械活化处理 18 小时，然后先在 450℃ 下恒温预处理 10 小时，冷却后球磨活化 1.5 小时，再在 800℃ 下恒温合成 30 小时，随炉自然冷却后得到尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。对得到尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料进行 X-射线衍射分析、扫描电镜、激光粒度分析，测试结果分别见图 6、7、8。

电化学性能测试及组装条件同实施例 1。测试结果表明，第 1 次放电比容量为 121.59mAh/g，其放电比容量曲线见图 9 所示。

实施例 3

将 Li_2CO_3 和电解 MnO_2 按 Li/Mn 为 1.03:2 的摩尔比称量配料，配好的混合物与乙醇按质量比为 100:15 的比例加入乙醇调成浆料状，放入玛瑙球磨罐中在行星式球磨机上以 600 转/分的速率球磨，进行机械活化处理 25 小时，球磨完成后放入真空干燥箱中在 180℃ 干燥除去乙醇，干燥的物料球磨 30 分钟成粉状料。然后先在 450℃ 下恒温预处理 12 小时，冷却后球磨活化 2 小时，再在 800℃ 下恒温合成 24 小时，随炉自然冷却后得到尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料。对得到尖晶石的 LiMn_2O_4 正极材料进行 X-射线衍射分析、扫描电镜、激光粒度分析，测试结果分别见图 10、11、12。

电化学性能测试及组装条件同实施例 1。测试结果表明，第 1 次放电比容量为 131.63mAh/g，其放电比容量曲线见图 13 所示。

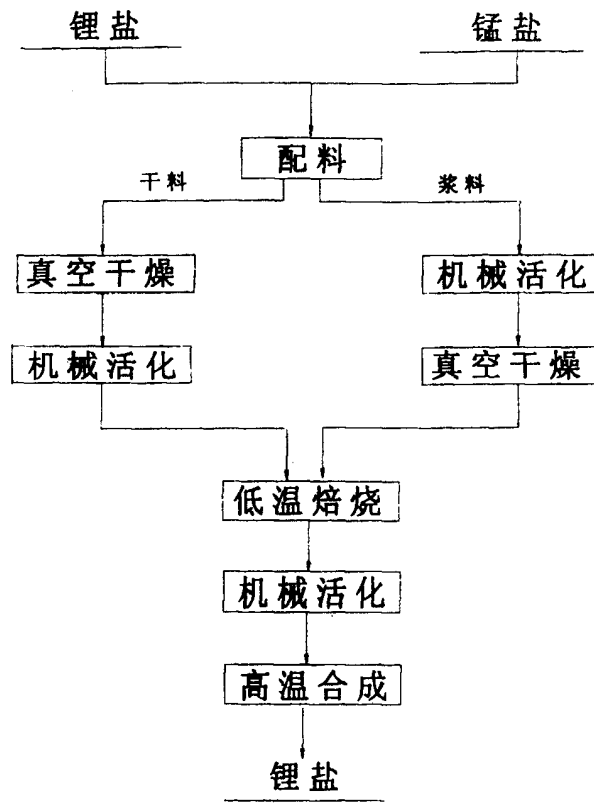


图1

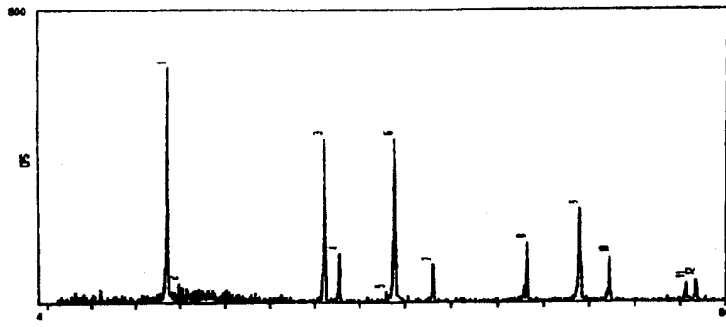


图 2

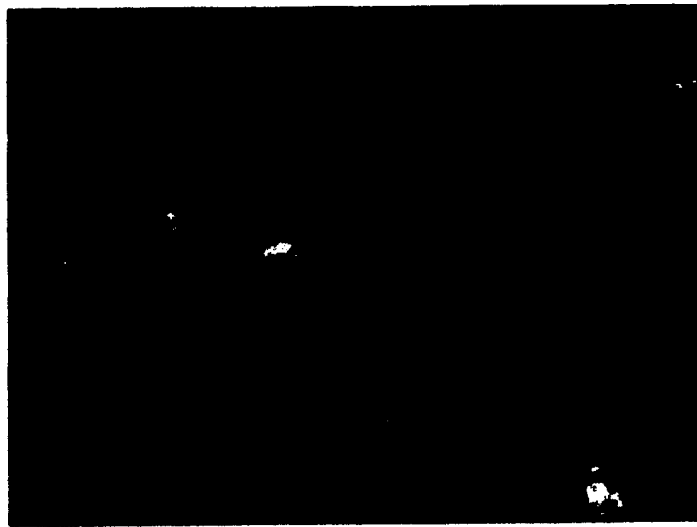


图 3

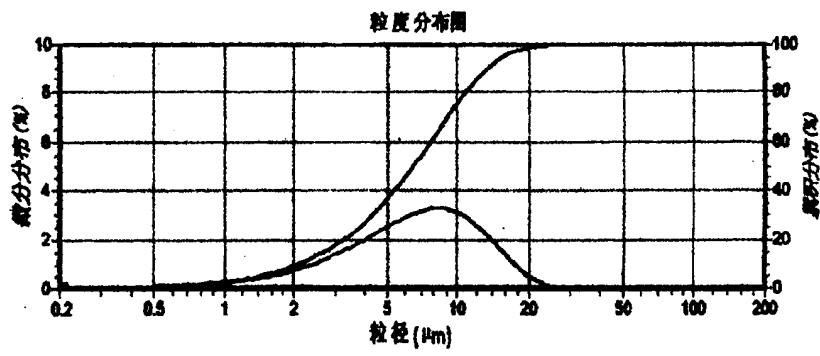


图 4

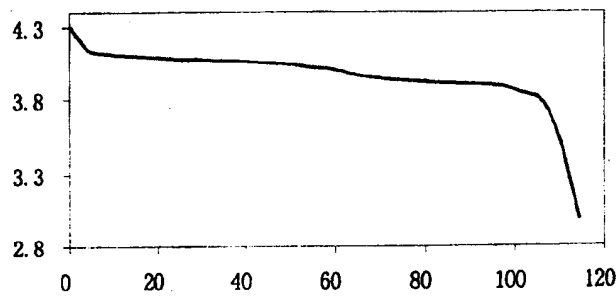


图 5

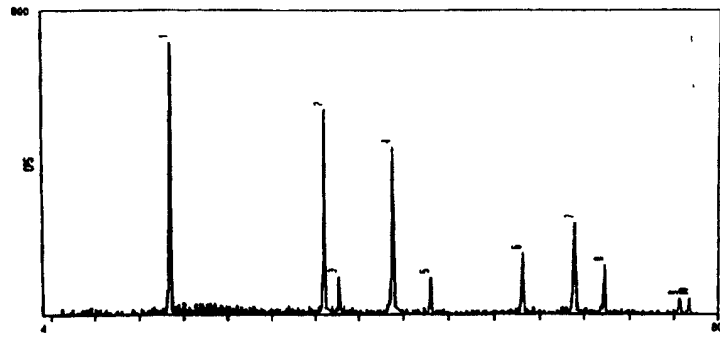


图 6



图 7

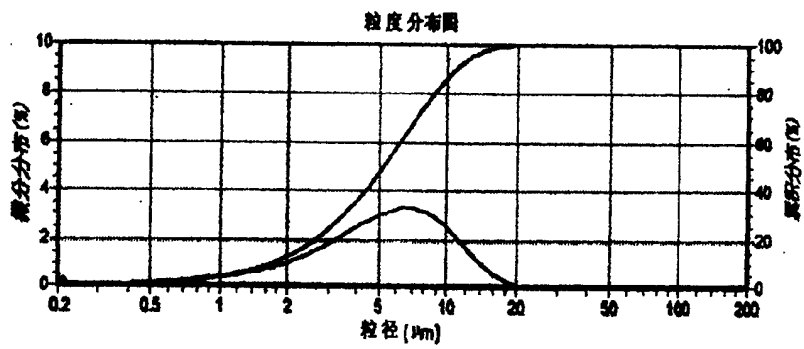


图 8

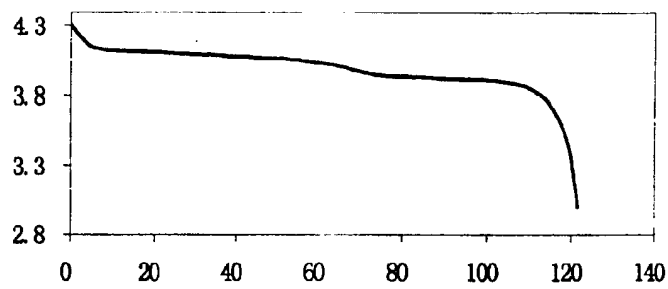


图 9

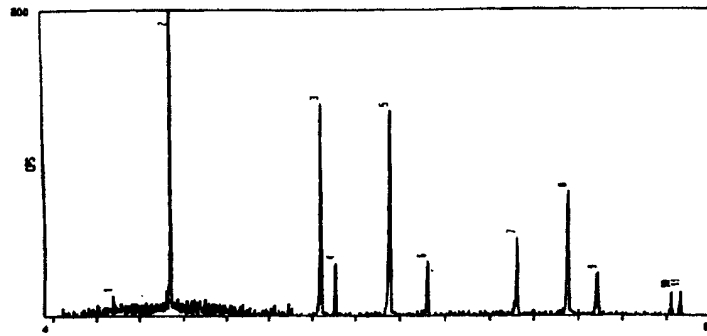


图 10



图 11

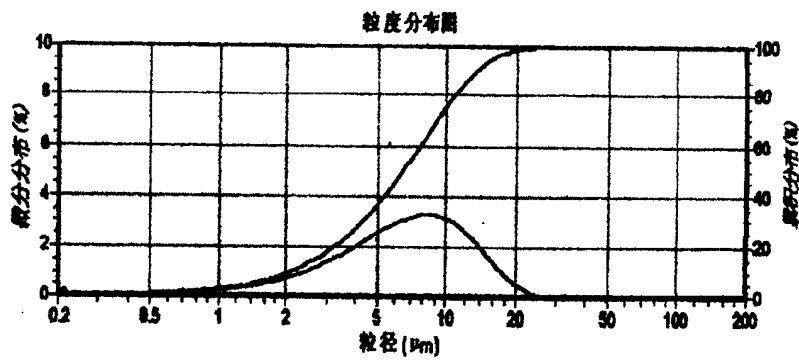


图 12

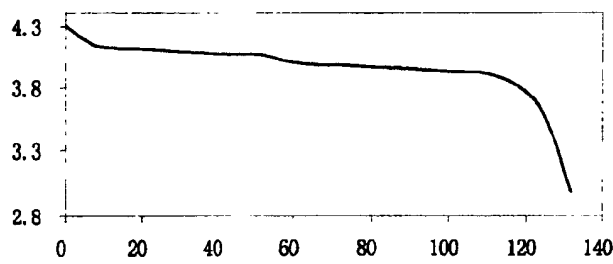


图 13