



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103579613 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201310624867.X

(22)申请日 2013.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103579613 A

(43)申请公布日 2014.02.12

(73)专利权人 福建师范大学  
地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇  
福建师范大学科技处

(72)发明人 童庆松 潘国涛 姜祥祥 朱德钦  
蔡斌 黄能贵 王浪

(74)专利代理机构 福州君诚知识产权代理有限公司 35211  
代理人 戴雨君

(51)Int.Cl.  
H01M 4/505(2010.01)

(56)对比文件

CN 102881890 A, 2013.01.16,  
KR 10-2013-0053171 A, 2013.05.23,  
CN 1556552 A, 2004.12.22,  
唐致远等. 锂离子电池阴极材料LiMn2-xZrxO4的性能表征.《物理化学学报》.2005, 第21卷(第1期), 89-92.

审查员 邵因

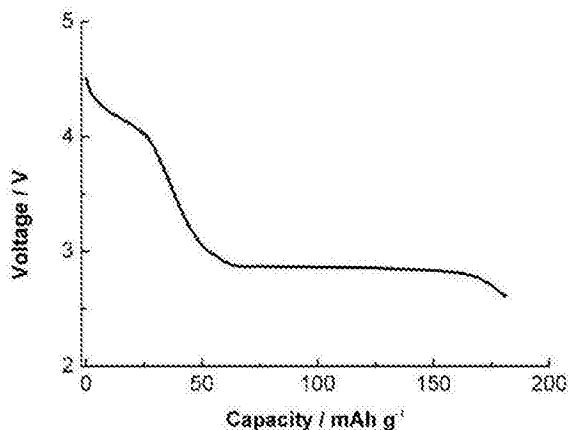
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法

(57)摘要

本发明涉及通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法,其特征在于按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为(0.95≤x≤1.06):(1.05≤y≤1.20):(0.05≤z≤0.20)分别称取锂、锰、锆的化合物。而且,1.20≤y+z≤1.25。将锂、锰和锆的化合物混合,加入湿磨介质制得前驱物1。将前驱物1干燥制备前驱物2。将前驱物2用两段烧结法制备组成为Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub>O<sub>12</sub>的尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。本发明制备的掺锆样品的结构稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。



1. 通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法, 其特征在于制备过程由以下步骤组成:

步骤1: 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为  $x : y : z$  分别称取锂的化合物、锰的化合物、锆的化合物; 所述的  $x$ 、 $y$  和  $z$  的取值范围同时满足以下计算式:  $1.20 \leq y+z \leq 1.25$ ,  $0.95 \leq x \leq 1.06$ ,  $1.05 \leq y \leq 1.20$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.20$ ;

步骤2: 将步骤1称取的锂的化合物、锰的化合物和锆的化合物混合, 加入固体总体积的1倍至12倍体积的湿磨介质, 用湿磨设备湿磨混合3小时~15小时, 制得前驱物1; 将前驱物1用常压干燥、真空干燥或喷雾干燥的方法制备干燥的前驱物2; 将前驱物2置于空气、富氧空气或纯氧气氛中, 采用两段烧结法制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料;

所述的两段烧结法如下进行: 将干燥的前驱物2置于空气、富氧空气或纯氧气氛中, 在  $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度烧结3小时~15小时, 接着按照  $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟} \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的加热速度由前一烧结温度加热至  $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度, 保持温度烧结3小时~24小时, 制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

2. 根据权利要求1所述的通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法, 其特征在于所述的锂的化合物为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂、氯化锂或柠檬酸锂。

3. 根据权利要求1所述的通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法, 其特征在于所述的锆的化合物为氧化锆、碳酸锆、氢氧化锆、醋酸锆、硝酸锆或氯化锆。

4. 根据权利要求1所述的通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法, 其特征在于所述的锰的化合物为碳酸锰、碱式碳酸锰、氢氧化锰、醋酸锰、硝酸锰、氯化锰或柠檬酸锰。

5. 根据权利要求1所述的通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法, 其特征在于所述的常压干燥是将前驱物1置于  $120^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度, 且干燥过程在1个大气压下进行, 制得前驱物2; 所述的真空干燥是将前驱物1置于  $80^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度, 在  $10\text{Pa} \sim 10132\text{Pa}$  压力区间的任一压力下进行干燥, 制备前驱物2; 所述的喷雾干燥是将前驱物1置于  $120^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度, 采用喷雾干燥机进行干燥, 制备前驱物2。

6. 根据权利要求1所述的通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法, 其特征在于所述的湿磨介质为去离子水、蒸馏水、乙醇、丙酮、甲醇或甲醛。

7. 根据权利要求1所述的通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法, 其特征在于所述的富氧空气是氧气体积含量大于21%且小于100%之间的空气。

8. 根据权利要求1所述的通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法, 其特征在于所述的湿磨设备包括普通球磨机或超能球磨机。

## 通过掺锆制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池电极材料制备的技术领域,具体涉及一种可用于锂电池、锂离子电池、聚合物电池和超级电容器的富锂尖晶石锰酸锂正极材料的制备方法。

### 技术背景

[0002] 锂离子电池具有电池电压高、能量密度高、无记忆效应、循环寿命长、自放电低等优点,正极材料的性能对锂离子电池的性能起着决定的作用。

[0003] 锰基正极材料具有价格低,绿色无污染等优点,是锂离子电池的研究重点。在锰基正极材料中,研究得较多的有尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、层状 $\text{LiMnO}_2$ 和层状固溶体正极材料。其中,层状 $\text{LiMnO}_2$ 在充放电时结构的稳定性较差,目前研究得不多。尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 能在4V和3V两个电压区间发挥作用。对于4V区来说,与锂离子在尖晶石结构的四面体8a位置的嵌入和脱出有关;对于3V区来说,与锂离子在尖晶石结构的八面体16c位置的嵌入和脱出有关。锂离子在尖晶石结构的四面体位置的嵌入和脱出不会引起样品结构的明显变化。然而,当充放电深度过大时,由于存在锂离子的John-Teller畸变效应,在八面体中嵌入和脱出锂离子会导致样品结构由立方变成四方,放电容量快速衰减。因此,抑制尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的John-Teller畸变是改善其充放电性能的关键。此外, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中锰会溶于电解质中,在较高电压下充放电时电解液的分解也可能影响电极材料的循环性能。

[0004] 在 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的充放电过程中,锂离子的脱嵌反应主要发生在3V区,其理论放电容量可达163mAh/g。与尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 理论容量的148mAh/g相比明显提高,有成为3V区优秀正极材料的可能性。该材料充放电过程中晶胞膨胀率较小,具有循环性能优秀等优点。然而, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的热稳定性不好。高温下 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y < 0.33$ )容易分解为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [Manthiram A., et al., Ceram.Trans, 1998, 92: 291-302.],使得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 很难用一般方法制备。已经研究了多种合成方法,试图获得更加理想的制备方法。包括固相烧结法、溶胶凝胶法、水热法和微波烧结法等。

[0005] 固相烧结法是将锂的化合物和锰的化合物混合,在有氧或无氧条件下烧结制备。Takada等[Takada T., J. Solid State Chem., 1997, 130: 74-80.]将锂盐( $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ )和锰化合物( $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MnO}_2$ )混合,在 $500^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ 温度区间制得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。Kang等[Kang S. H., et al., Electrochem. Solid-State Lett., 2000, 3(12): 536-639.]和Fumio等[Fumio S., et al., J. Power Sources, 1997, 68(2): 609-612.]先干燥 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液,再于 $500^\circ\text{C}$ 烧结制得 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ 。他们制备的 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ 样品在3V区的放电容量为115-126mAh/g。在氧气气氛中,Takada等[Takada T., et al., J. Power Sources, 1997, 68: 613-617.]发现, $500^\circ\text{C}$ 烧结 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的熔融物制得的产品在第1循环的放电容量为135mAh/g。Shin等[Shin Y., et al., Electrochim. Acta, 2003, 48(24): 3583-3592.]认为烧结温度低于 $500^\circ\text{C}$ 时, $\text{Mn}^{3+}$ 的量增加使放电容量增加。Kajiyama等[Kajiyama A., et al., J. Japan Soc. Powder & Powder Metallurgy, 2000, 47(11): 1139-1143; Nakamura T.

et al., Solid State Ionics, 1999, 25: 167-168.]将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 混合,他们发现,在氧气气氛中制备的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能比在空气气氛制备的好。徐美华等[Xu M. H., et al., J. Phys. Chem, 2010, 114 (39): 16143-16147.]和Tian等[Tian Y., et al., Chem. Commun., 2007: 2072-2074.]将 $\text{MnSO}_4$ 加入 $\text{LiNO}_3$ 和 $\text{NaNO}_3$ 的熔融盐中,在 $470^\circ\text{C}$ - $480^\circ\text{C}$ 温度区间可制得纳米 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。Tian等[Tian Y., et al., Chem. Commun., 2007: 2072-2074.]制备的纳米线 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 在(0.2C倍率电流下)第1循环和第30循环的放电容量分别为154.3mAh/g和140mAh/g。Thackeray等[Thackeray M. M., et al., J. Solid State Chem., 1996, 125: 274-277.; Michael M., et al., American Ceram. Soc. Bull, 1999, 82(12): 3347-3354.]将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合, $600^\circ\text{C}$ 烧结可制得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。Yang等[Yang X., et al., J. Solid State Chem., 2000, 10: 1903-1909.]将 $\gamma\text{-MnO}_2$ 或 $\beta\text{-MnO}_2$ 或钡锰矿或酸式水钠锰矿和熔融的 $\text{LiNO}_3$ 混合,在 $400^\circ\text{C}$ 可制得 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 。刘聪[刘聪. 锂离子电池锰酸锂阴极材料的合成及性能[D]. 广东: 华南师范大学, 2009.]先将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和电解 $\text{MnO}_2$ 在无水乙醇中混合,在空气气氛中于 $450^\circ\text{C}$ 烧结,再在乙醇中球磨得到样品。他们制备的样品的最高放电容量为161.1mAh/g,第30循环的放电容量高于120mAh/g。

[0006] Kim等[Kim J., et al., J. Electrochem. Soc, 1998, 145(4): 53-55.]在 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的混合溶液中加入 $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,先制得 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,再经过过滤、洗涤、干燥和固相烧结制得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。他们发现, $500^\circ\text{C}$ 制备的样品的初始放电容量为153mAh/g,40循环的容量衰减率为2%。Manthiram等[Manthiram A., et al., J. Chem. Mater, 1998, 10 (10): 2895-2909.]研究表明,在 $\text{LiOH}$ 溶液中, $\text{Li}_2\text{O}_2$ 先氧化 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,再经过 $400^\circ\text{C}$ 烧结,制备的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 在第1循环的放电容量为160mAh/g。

[0007] 为了改善固相烧结法工艺条件,两段烧结法被用于制备过程。李义兵等[李义兵等,有色金属, 2007, 59(3): 25-29.]将 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的混合物置于空气气氛中,分别在 $350^\circ\text{C}$ 和 $500^\circ\text{C}$ 烧结制备微米 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。制备的样品在第1循环的放电容量为151mAh/g。Gao等[Gao J., et al., Appl. Phys. Lett., 1995, 66(19): 2487-2489.; Gao J., et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143(6): 1783-1788.]采用两步加热法制备了尖晶石 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4x}$  ( $0 < x \leq 0.2$ )。Robertson等[Robertson A. D., et al., J. Power Sources, 2001, 97-97: 332-335.]在 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液中混入 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,干燥获得前驱物。分别于 $250^\circ\text{C}$ 和 $300\text{-}395^\circ\text{C}$ 烧结制备了 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。样品第1循环和第50循环的放电容量分别为175mAh/g和120mAh/g。Wang等[Wang G. X., et al., J. Power Sources, 1998, 74(2): 198-201.]在 $380^\circ\text{C}$ 合成了 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。Xia[Xia Y. Y., et al., J. Power Sources, 1996, 63(1): 97-102.]等通过注入法,在 $260^\circ\text{C}$ 直接烧结制得样品。在C/3电流下,该样品的首次放电容量为80mAh/g。

[0008] 以上研究表明,固相烧结法制备 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 需在纯 $\text{O}_2$ 或空气气氛中进行。这种方法的缺点包括合成产物的组成及粒度分布差异大,样品充放电循环的容量衰减率高,大电流放电性能不佳,高温循环性能更不理想。

[0009] 为了改善样品的均匀性,减小样品颗粒的粒度,溶胶凝胶法被用于制备 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  [Hao Y. J., et al., J. Solid State Electrochem., 2009, 13: 905-912; 蒙丽丽等,无机盐工业, 2009, 46(5): 37-39; Chu H. Y., et al., J. Appl. Electrochem, 2009,

39: 2007-2013.].张会情等[张会情等, 电池, 2004, 34(3): 176-177.]将 $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸的混合物分别在 $300^\circ\text{C}$ 和 $500^\circ\text{C}$ 烧结制得微米尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。

[0010] 为了改善样品的均匀性,减小样品颗粒的粒度,降低烧结温度,水热法也被用于制备过程。Zhang[Zhang Y. C., et al., Mater. Res. Bull., 2002, 37(8): 1411-1417.; 张永才. 水热与溶剂热合成亚稳相功能材料研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2003.; Zhang Y. C., et al., J. Solid State Ionics, 2003, 158(1): 113-117.]等先将 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液反应制得纤维状前驱体 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,再与 $\text{LiOH}$ 溶液低温水热反应制得纳米 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。张世超等[张世超等. 一种合成 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 亚微米棒的方法[P]. CN 201010033605.2, 申请日2010.01.04.]将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KMnO}_4$ 和十六烷基三甲基溴化铵的混合物在 $140^\circ\text{C}$ - $180^\circ\text{C}$ 温度范围水热反应先制得亚微米 $\text{MnOOH}$ ,再混入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,最后于 $500^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ 制得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。孙淑英等[孙淑英等,无机材料导报, 2010, 25(6): 626-630.]通过水热反应,将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 制得纳米 $\beta\text{-MnO}_2$ ,混入 $\text{LiNO}_3$ 后再通过低温固相法反应制得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。

[0011] 由于微波烧结法具有烧结速度快,烧结过程简便等优点,微波烧结法或固相烧结-微波烧结相结合的方法被用于合成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。Ahniyaz等[Ahniyaz A., et al., J. Eng. Mater. Technol., 2004, 264-268: 133-136.]将 $\gamma\text{-MnOOH}$ 、 $\text{LiOH}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合物通过微波烧结法合成了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。童庆松课题组以 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原料[林素英等,福建化工, 2004, 2: 1-4.;童庆松等,电化学, 2005, 11(4): 435-439.]或以 $\text{LiOH}$ 和 $\text{MnC}_2\text{O}_4$ 为原料[童庆松等,福建师范大学学报, 2006, 22(1): 60-63.],以乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)和柠檬酸为络合剂,采用微波-固相两段烧结方法,在 $380^\circ\text{C}$ 制备了尖晶石 $\text{Li}_{3.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{5.78}\text{O}_{12}$ 样品或 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 正极材料。研究表明,在 $4.5\text{-}2.5\text{V}$ 电压区间,制备的 $\text{Li}_{3.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{5.78}\text{O}_{12}$ 样品在第1循环的放电容量为 $132\text{mAh/g}$ ,100循环的容量衰减率为 $6.8\%$ 。经过4个月的存放,该样品初始放电容量为 $122\text{mAh/g}$ ,100循环的容量衰减率为 $17.4\%$ 。

[0012] 郭俊明等[郭俊明等,功能材料, 2006, 37: 485-488.]以硝酸锂和硝酸锰(或以醋酸锂和醋酸锰)为原料,用尿素作燃料,采用液相燃烧法制得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。他们发现,醋酸盐体系合成的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的物相纯度较硝酸盐体系合成的高。Kim等[Kim H. U., et al., Phys. Scr, 2010, 139: 1-6.]发现,用通过液相合成途径于 $400^\circ\text{C}$ 烧结的样品带有微量 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。在 $1\text{C}$ 倍率电流下,样品第1循环的放电容量为 $44.2\text{mAh/g}$ 。Zhao等[Zhao Y., et al., Electrochem. Solid-State Lett., 2010, 14: 1509-1513.]采用油包水微乳液法合成了纳米尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。

[0013] 由于上述方法制备的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 充放电过程中结构稳定性不高,存在低温放电、高温循环及大电流下放电性能较差等问题。已采用表面包覆、加入高聚物、掺杂阴离子或阳离子的方法进行改性。

[0014] 为了改善 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的循环性能,刘聪[刘聪,锂离子电池锰酸锂阴极材料的合成及性能,华南师范大学学位论文, 2009.]将聚乙烯吡咯烷酮溶液与 $450^\circ\text{C}$ 制备的前驱物混合,分别经过水热低温处理、真空处理、干燥和 $100^\circ\text{C}$ 下氧气气氛处理,制得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。研究表明,在 $0.5\text{C}$ 倍率电流下,样品在第1循环和第50循环的放电容量分别为 $137\text{mAh/g}$ 和 $126\text{mAh/g}$ 。

[0015] 为了进一步改善尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的性能,已经采用阳离子和阴离子掺杂法改善样

品的性能。Zhang等[Zhang D. B., et al., J. Power Sources, 1998, 76: 81-90.]以 $\text{CrO}_{2.65}$ 、 $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnO}_2$ 为原料,在氧气气氛中分别于 $300^\circ\text{C}$ 和 $450^\circ\text{C}$ 烧结,制备了 $\text{Li}_4\text{Cr}_y\text{Mn}_{5-y}\text{O}_{12}$ ( $y=0,0.3,0.9,1.5,2.1$ )。研究表明,在 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流下, $\text{Li}_4\text{Cr}_{1.5}\text{Mn}_{3.5}\text{O}_{12}$ 样品在第1循环和第100循环的放电容量分别为 $170\text{mAh}/\text{g}$ 和 $152\text{mAh}/\text{g}$ 。Robertson等[Robertson A. D., et al., J. Power Sources, 2001, 97-97: 332-335.]在 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中先加入 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,制备前驱物,干燥后分别于 $250^\circ\text{C}$ 和 $430\text{--}440^\circ\text{C}$ 烧结,制得 $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5-2x}\text{Co}_{3x}\text{O}_{12}$ 样品。该样品在第1循环和第50循环的放电容量分别为 $175\text{mAh}/\text{g}$ 和 $120\text{mAh}/\text{g}$ 。与 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相比,在充放电循环过程中, $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5-2x}\text{Co}_{3x}\text{O}_{12}$ 的结构较稳定。其中, $\text{Li}_{3.75}\text{Mn}_{4.5}\text{Co}_{0.075}\text{O}_{12}$ 在第1循环的放电容量为 $150\text{mAh}/\text{g}$ ,50循环的容量衰减率接近0%。Choi等[Choi W., et al., Solid State Ionics, 2007, 178: 1541-1545.]将 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiF}$ 及 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 混合,在空气气氛中分别于 $500^\circ\text{C}$ 和 $600^\circ\text{C}$ 两段烧结制备 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12-\eta}\text{F}_\eta$ ( $0 \leq \eta \leq 0.2$ )。其中,在 $0.2\text{C}$ 倍率电流下, $500^\circ\text{C}$ 制备的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{11.85}\text{F}_{0.1}$ 在第1循环的放电容量为 $158\text{mAh}/\text{g}$ 。在 $25^\circ\text{C}$ 和 $60^\circ\text{C}$ 下充放电50循环后,该样品的容量衰减率分别为2.9%和3.9%,说明在高温和低温下掺氟样的初始放电容量和循环性能得到了改善。

[0016] 上述制备方法虽然能够改善样品的电化学性能,不过,由于目前制备的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 充放电时结构的稳定性仍然不强,存在在低温及大电流放电条件下放电性能差,在高温下循环性能明显衰减等问题。

[0017] 已知以下参数, $\Delta H_{\text{f} 298 \text{Zr-O}} = 760 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{\text{f} 298 \text{Mn-O}} = 402 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $r_{\text{Zr-O}} = 59\text{pm}$  (Zr的氧化态为+4,且配位数4),  $r_{\text{Zr-O}} = 72\text{pm}$  (Zr的氧化态为+4,且配位数6),  $r_{\text{Mn-O}} = 39\text{pm}$  (Mn的氧化态为+4且配位数4),  $r_{\text{Mn-O}} = 53\text{pm}$  (Mn的氧化态为+4,且配位数6)[John A. Dean, Handbook of Chemistry(15<sup>th</sup> edition)].从以上参数可知,Zr-O键比Mn-O键的强度大得多,锆离子比锰离子的离子半径大,因此,用少量锆离子取代部分锰离子不会对制备的掺杂样品的结构产生大的影响,改善了在充放电过程样品结构的稳定性。由于制备的掺锆样品中锆离子的离子半径比样品中锰离子的离子半径大,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,有利于升高制备样品的电压平台。

## 发明内容

[0018] 为避免现有技术的不足,本发明采用掺锆的方法改善样品结构的稳定性,有利于锂离子的嵌入和脱出,有利于升高制备样品的电压平台。为实现本发明的目的采用的技术方案是:

[0019] 步骤1:按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为  $x : y : z$  分别称取锂的化合物、锰的化合物、锆的化合物。所述的 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 的取值范围同时满足以下关系式: $1.20 \leq y+z \leq 1.25$ ,  $0.95 \leq x \leq 1.06$ ,  $1.05 \leq y \leq 1.20$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.20$ 。

[0020] 步骤2:将步骤1称取的锂的化合物、锰的化合物和锆的化合物混合,加入固体总体积的1倍至12倍体积的湿磨介质,用湿磨设备湿磨混合3小时~15小时,制得前驱物1。将前驱物1用常压干燥、真空干燥或喷雾干燥的方法制备干燥的前驱物2。将前驱物2置于空气、富氧空气或纯氧气气氛中,采用两段烧结法制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0021] 所述的两段烧结法如下进行:将干燥的前驱物2置于空气、富氧空气或纯氧气气氛中,在 $150^\circ\text{C}$ ~ $300^\circ\text{C}$ 温度区间的任一温度烧结3小时~15小时,接着按照 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ~ $30^\circ\text{C}/$

分钟的加热速度由前一烧结温度加热至400℃~600℃温度区间的任一温度,保持温度烧结3小时~24小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0022] 所述的锂的化合物为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂、氯化锂或柠檬酸锂。

[0023] 所述的锆的化合物为氧化锆、碳酸锆、氢氧化锆、醋酸锆、硝酸锆或氯化锆。

[0024] 所述的锰的化合物为碳酸锰、碱式碳酸锰、氢氧化锰、醋酸锰、硝酸锰、氯化锰或柠檬酸锰。

[0025] 所述的常压干燥是将前驱物1置于120℃~280℃温度区间的任一温度,且干燥过程在1个大气压下进行,制得前驱物2。所述的真空干燥是将前驱物1置于80℃~280℃温度区间的任一温度,在10Pa ~ 10132Pa压力区间的任一压力下进行干燥,制备前驱物2。所述的喷雾干燥是将前驱物1置于120℃~280℃温度区间的任一温度,采用喷雾干燥机进行干燥,制备前驱物2。

[0026] 所述的湿磨介质为去离子水、蒸馏水、乙醇、丙酮、甲醇或甲醛。

[0027] 所述的富氧空气是氧气体积含量大于21%且小于100%之间的空气。

[0028] 所述的湿磨设备包括普通球磨机、超能球磨机或湿磨机。

[0029] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,原料来源广泛在充放电过程掺锆样品的结构稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

## 附图说明

[0030] 图1是本发明实施例1所制备的样品的第1循环的放电曲线图(充放电电流200mA/g)。

[0031] 图2是本发明实施例1所制备的样品及对应的JCPDS卡片的XRD衍射图。

## 具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本发明进行进一步的说明。实施例仅是对本发明的进一步补充和说明,而不是对发明的限制。

[0033] 实施例1

[0034] 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为 1 : 1.15 : 0.08分别称取氢氧化锂、碳酸锰、醋酸锆。

[0035] 将称取的氢氧化锂、碳酸锰和醋酸锆混合,加入固体总体积的6倍体积的蒸馏水,用超能球磨机湿磨混合10小时,制得前驱物1。将前驱物1置于180℃和1000 Pa下,真空干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于氧气体积含量51%的富氧空气气氛中,在260℃烧结10小时,接着按照5℃/分钟的加热速度由260℃加热至500℃,保持温度烧结15小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0036] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,原料来源广泛,在充放电过程掺锆样品结构的稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

[0037] 实施例2

[0038] 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为 0.95 : 1.05 : 0.20分别称取碳酸锂、碳酸锰、氧化锆。

[0039] 将称取的碳酸锂、碳酸锰和氧化锆混合,加入固体总体积的1倍体积的去离子水,

用普通球磨机湿磨混合3小时,制得前驱物1。将前驱物1置于80℃和10Pa下,真空干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于氧气体积含量22%的富氧空气气氛中,在150℃烧结3小时,接着按照1℃/分钟的加热速度由150℃加热至400℃,保持温度烧结3小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0040] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,在充放电过程掺锆样品结构的稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

[0041] 实施例3

[0042] 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为 1.06 : 1.15 : 0.05分别称取柠檬酸锂、氯化锰、硝酸锆。

[0043] 将称取的柠檬酸锂、氯化锰和硝酸锆进行混合,加入固体总体积的12倍体积的甲醇,用湿磨机湿磨混合15小时,制得前驱物1。将前驱物1在280℃和10132Pa下真空干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于氧气体积含量99%的富氧空气气氛中,在300℃烧结15小时,接着按照30℃/分钟的加热速度由300℃加热至600℃,保持温度烧结24小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0044] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,原料来源广泛,在充放电过程掺锆样品的结构稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

[0045] 实施例4

[0046] 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为0.95 : 1.05 : 0.20分别称取醋酸锂、醋酸锰、碳酸锆。

[0047] 将称取的醋酸锂、醋酸锰和碳酸锆进行混合,加入固体总体积的8倍体积的丙酮,用湿磨机湿磨混合8小时,制得前驱物1。将前驱物1在120℃下,用喷雾干燥机制备干燥的前驱物2。将前驱物2置于纯氧气氛中,在180℃烧结10小时,接着按照1℃/分钟的加热速度由180℃加热至400℃,保持温度烧结8小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0048] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,原料来源广泛,在充放电过程掺锆样品的结构稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

[0049] 实施例5

[0050] 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为 1 : 1.10 : 0.15分别称取氯化锂、硝酸锰、碳酸锆。

[0051] 将称取的氯化锂、硝酸锰和碳酸锆进行混合,加入固体总体积的1倍体积的去离子水,用普通球磨机湿磨混合3小时,制得前驱物1。将前驱物1置于120℃和1个大气压下常压干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在290℃烧结12小时,接着按照5℃/分钟的加热速度由290℃加热至580℃,保持温度烧结8小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0052] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,原料来源广泛,在充放电过程掺锆样品的结构稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

[0053] 实施例6

[0054] 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为 0.98 : 1.20 : 0.05分别称取碳酸锂、醋酸锰、氧化锆。

[0055] 将称取的碳酸锂、醋酸锰和氧化锆混合,加入固体总体积的12倍体积的乙醇,用湿



磨机湿磨混合15小时,制得前驱物1。将前驱物1在280℃和1个大气压下常压干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在300℃烧结3小时,接着按照2℃/分钟的加热速度由300℃加热至500℃,保持温度烧结20小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0056] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,原料来源广泛,在充放电过程掺锆样品的结构稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

[0057] 实施例7

[0058] 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为0.95 : 1.05 : 0.20分别称取醋酸锂、醋酸锰、碳酸锆。

[0059] 将称取的醋酸锂、醋酸锰和碳酸锆进行混合,加入固体总体积的8倍体积的丙酮,用湿磨机湿磨混合8小时,制得前驱物1。将前驱物1在260℃下,用喷雾干燥机制备干燥的前驱物2。将前驱物2置于纯氧气氛中,在180℃烧结10小时,接着按照1℃/分钟的加热速度由180℃加热至400℃,保持温度烧结8小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0060] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,原料来源广泛,在充放电过程掺锆样品的结构稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

[0061] 实施例8

[0062] 按照锂离子、锰离子、锆离子的摩尔比为 1 : 1.10 : 0.15分别称取氯化锂、硝酸锰、碳酸锆。

[0063] 将称取的氯化锂、硝酸锰和碳酸锆进行混合,加入固体总体积的1倍体积的去离子水,用普通球磨机湿磨混合3小时,制得前驱物1。将前驱物1置于280℃下,用喷雾干燥机进行常压干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在290℃烧结12小时,接着按照5℃/分钟的加热速度由290℃加热至580℃,保持温度烧结8小时,制备掺杂尖晶石型富锂锰酸锂正极材料。

[0064] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,原料来源广泛,在充放电过程掺锆样品的结构稳定性高,有利于锂离子充放电时嵌入和脱出,为产业化打下良好的基础。

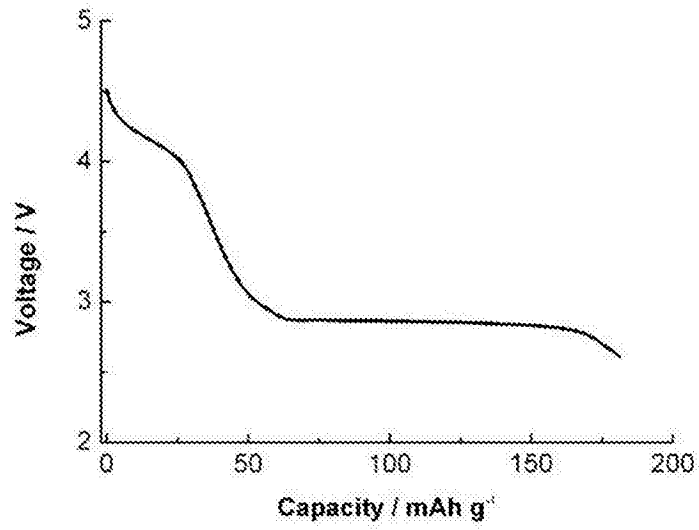


图1

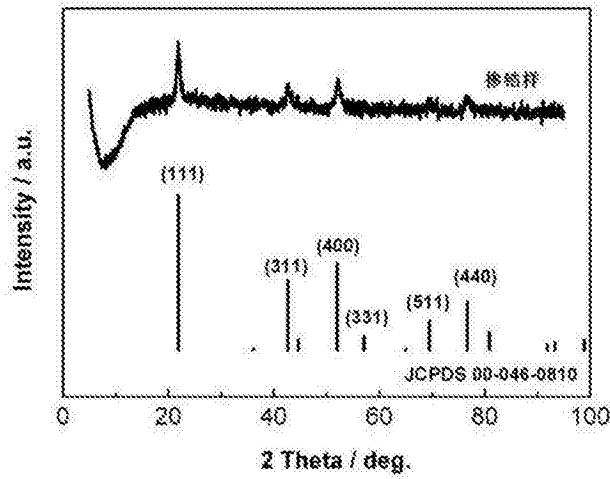


图2