



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104409722 A

(43) 申请公布日 2015.03.11

(21) 申请号 201410781009.0

(22) 申请日 2014.12.17

(71) 申请人 湖南杉杉新能源有限公司

地址 410600 湖南省长沙市宁乡金洲新区金洲大道东 166 号

(72) 发明人 蔡振勇 袁荣忠 李旭 蒋湘康  
谭欣欣

(74) 专利代理机构 长沙星耀专利事务所 43205

代理人 陈亚琴 宁星耀

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种提高锰酸锂正极材料性能的方法

(57) 摘要

一种提高锰酸锂正极材料性能的方法,包括以下步骤:(1)将粒度  $D_{50} \leq 35 \mu\text{m}$  的锰酸锂用蒸馏水洗涤除杂,然后脱水干燥,得除杂锰酸锂产品;(2)将除杂锰酸锂产品加入阴离子化合物,混匀后在  $400 \sim 600^\circ\text{C}$  温度下恒温煅烧  $2 \sim 8\text{h}$ ,然后继续升温到  $700 \sim 1000^\circ\text{C}$  恒温煅烧  $7 \sim 20\text{h}$ ,冷却至室温,研磨至粒度  $D_{50} \leq 35 \mu\text{m}$ ,得锰酸锂正极材料。本发明方法制得的锰酸锂正极材料首次放电容量比容量可达  $125\text{mAh/g}$ ;在  $55^\circ\text{C}$  高温条件下,经过 50 次循环后,放电容量保持率达 95% 以上;本发明方法采取二次煅烧锰酸锂产品,能提高材料的容量,增强结构的稳定性,改善材料的性能;工艺简单,条件温和,适宜规模化工业化生产。

1. 一种提高锰酸锂正极材料性能的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将粒度  $D_{50} \leq 35 \mu\text{m}$  的锰酸锂用蒸馏水洗涤除杂,然后脱水干燥,得除杂锰酸锂产品;

(2) 将步骤(1)所得除杂锰酸锂产品加入相当于其质量 0.05 ~ 3 % 的阴离子化合物,混合均匀后在 400 ~ 600°C 温度下恒温煅烧 2 ~ 8h,然后继续升温到 700 ~ 1000°C 恒温煅烧 7 ~ 20h,冷却至室温,研磨至粒度  $D_{50} \leq 35 \mu\text{m}$ ,得锰酸锂正极材料。

2. 根据权利要求 1 所述提高锰酸锂正极材料性能的方法,其特征在于:步骤(1)中,所述锰酸锂的制备方法为:将锂源、锰源和金属氧化物按照锂元素、锰元素和金属元素摩尔比 1:1.85 ~ 1.95:0 ~ 0.09 混合均匀,加入乙醇调成浆状,于 400 ~ 600°C 下恒温预烧 5 ~ 10h,然后继续升温至 800 ~ 1000°C 恒温煅烧 15 ~ 24h,冷却至室温,研磨至粒度  $D_{50} \leq 35 \mu\text{m}$ ,即成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述提高锰酸锂正极材料性能的方法,其特征在于:步骤(1)中,所述洗涤除杂是指将锰酸锂洗涤至钠离子及硫酸根离子总含量  $< 300\text{ppm}$ ,其它杂质含量  $< 100\text{ppm}$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述提高锰酸锂正极材料性能的方法,其特征在于:步骤(2)中,所述阴离子化合物为氟化铵、氯化铵或碘化铵中的一种或几种。

5. 根据权利要求 2 所述提高锰酸锂正极材料性能的方法,其特征在于:所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂或醋酸锂中的一种或几种;所述锰源为化学二氧化锰或电解二氧化锰;所述金属氧化物为氧化铝、氧化镍、氧化镧或氧化锆中的一种或几种。

6. 根据权利要求 2 所述提高锰酸锂正极材料性能的方法,其特征在于:所述加入乙醇的量为锂源、锰源和金属氧化物混合物质量的 1 ~ 10%。

## 一种提高锰酸锂正极材料性能的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高锰酸锂正极材料性能的方法,具体涉及一种用二次处理锰酸锂产品以提高锰酸锂正极材料性能的方法。

### 背景技术

[0002] 目前,由于电子产业技术的发展,电子产品逐渐向小型化发展,手机电话、相机、笔记本电脑等要求电源小型化、高能量、高功率,对材料提出更高的要求。锰酸锂正极材料具有成本低、易合成、工作电压高、对环境无污染且有较高的容量等优势,是最具发展潜力的锂离子正极材料之一。但是,锰酸锂的容量衰减快,结构性能不稳定,特别是在高温的条件下循环性能很差,阻碍了锰酸锂正极材料规模化的生产。

[0003] CN102336441B 公开了一种用四氧化三锰制备锂离子电池正极材料锰酸锂的方法,采用四氧化三锰与锂盐混合后,预烧,二次烧结,其放电容量为 117.4mAh/g,但是该制备方法采用市售四氧化三锰,纯度较低,在原料阶段引入杂质,制备后没有对材料进行有效除杂进而影响材料的性能;CN102306767B 公开了一种锂离子动力电池正极材料尖晶石锰酸锂的制备方法,是将电解的二氧化锰或四氧化三锰、锂源、金属元素氧化物混合烧结后,其放电容量为 102 ~ 107mAh/g 之间,但是该方法通过掺入 Al、Mg 等元素仍不能有效控制在烧结过程中造成的氧缺陷,造成材料容量衰减快。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种能够显著提高锰酸锂正极材料的循环性能,特别是在高温条件下,结构稳定,容量衰减慢,并且材料阻抗减少,锂离子更易脱出与嵌入,杂质含量低,烧结时不易造成氧缺陷的提高锰酸锂正极材料性能的方法。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案如下:一种提高锰酸锂正极材料性能的方法,包括以下步骤:

(1) 将粒度  $D_{50} \leq 35 \mu\text{m}$  的锰酸锂用蒸馏水洗涤除杂,然后脱水干燥,得除杂锰酸锂产品;

(2) 将步骤(1)所得除杂锰酸锂产品加入相当于其质量 0.05 ~ 3% 的阴离子化合物,混合均匀后在 400 ~ 600°C 温度下恒温煅烧 2 ~ 8h,然后继续升温到 700 ~ 1000°C 恒温煅烧 7 ~ 20h,冷却至室温,研磨至粒度  $D_{50} \leq 35 \mu\text{m}$ ,得锰酸锂正极材料。

[0006] 步骤(2)中,采用二次煅烧可使锰酸锂产品表面的部分氧被取代,降低锰酸锂中锰溶解,减慢容量衰减。

[0007] 进一步,步骤(1)中,所述锰酸锂的制备方法为:将锂源、锰源和金属氧化物按照锂元素、锰元素和金属元素摩尔比 1:1.85 ~ 1.95:0 ~ 0.09 混合均匀,加入乙醇调成浆状,于 400 ~ 600°C 下恒温预烧 5 ~ 10h,然后继续升温至 800 ~ 1000°C 恒温煅烧 15 ~ 24h,冷却至室温,研磨至粒度  $D_{50} \leq 35 \mu\text{m}$ ,即成。所制得的锰酸锂为尖晶石型锰酸锂,其中,掺杂少量金属离子可以部分取代锰酸锂晶体中的  $\text{Mn}^{3+}$ ,以改善材料的循环性能;采用二次煅烧

有利于锰酸锂晶体结构形成。

[0008] 本发明方法中锰酸锂除了可以按照上述方法制备外,还可以采用市售的尖晶石型锰酸锂。

[0009] 进一步,步骤(1)中,所述洗涤除杂是指将锰酸锂洗涤至钠离子及硫酸根离子总含量 $< 300\text{ppm}$ ,其它杂质含量 $< 100\text{ppm}$ 。减少杂质可以提高锰酸锂有结构的稳定性,减少充放电过程中结构的变化。

[0010] 进一步,步骤(2)中,所述阴离子化合物为氟化铵、氯化铵或碘化铵中的一种或几种。添加阴离子可以优化锰酸锂产品的表面结构,减少电解液对锰酸锂材料表面造成的损坏,进一步提高材料性能。

[0011] 进一步,锰酸锂的制备方法中,所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂或醋酸锂中的一种或几种;所述锰源为化学二氧化锰或电解二氧化锰;所述金属氧化物为氧化铝、氧化镍、氧化镧或氧化锆中的一种或几种。

[0012] 进一步,锰酸锂的制备方法中,所述加入乙醇的量为锂源、锰源和金属氧化物混合物质量的 $1 \sim 10\%$ 。

[0013] 研究表明,影响锰酸锂产品循环性能和容量的因素有外在和内在两个因素,外在因素为颗粒均匀性和组分均匀性等;内在因素由材料的内在特性决定:(1) Mn 的溶解:锰酸锂中 Mn 的溶解导致晶格缺陷使晶体结构无序化,使锂离子的嵌入/脱嵌通道受到阻碍,影响锂离子在其中的扩散,导致锰酸锂在循环过程中容量下降。高温条件下 Mn 溶解原因之一是 Mn 发生歧化反应: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ ,原因二是在酸性条件下溶解,在高温高电位下电解液会氧化分解产生 HF,使得锰酸锂处于酸性环境,发生溶解;(2) Jahn-Teller 效应:Jahn-Teller 效应导致结构的不可逆转变是锰酸锂循环性能差的主要原因之一,特别是  $\text{Mn}^{3+}$  离子的存在是该效应发生的本质诱因,锰酸锂放电后,晶体结构扭曲,破坏了三维隧道结构,锂离子嵌入困难,导致容量损失。

[0014] 本发明方法采用蒸馏水洗涤制备出的锰酸锂产品,降低产品杂质含量对产品性能的影响,二次煅烧处理不但可以使锰酸锂颗粒表面的氧被取代,而且使产品结构稳定增强。

[0015] 与现有的技术相比,本发明具有以下优点:(1) 本发明可以处理尖晶石型锰酸锂产品,按照本发明方法所制得的锰酸锂正极材料首次放电容量比容量可达  $125\text{mAh/g}$ ,较现有技术的首次放电比容量高约  $5 \sim 10\text{mAh/g}$ ;在  $55^\circ\text{C}$  的高温条件下,经过 50 次循环后,放电容量保持率可达 95% 以上,较现有技术高温循环性能高约  $3 \sim 5\%$ ,高温循环性能优良;(2) 本发明方法采取二次煅烧锰酸锂产品,对锰酸锂颗粒表面进行修饰,部分氧离子被取代,增强结构的稳定性,提高材料的容量,改善了材料的性能;(3) 按照本发明方法制得的锰酸锂正极材料的 XRD 可知,锰酸锂正极材料未出现除主要成分特征峰以外的其它杂峰,即没有杂质相,表明阴离子表面的优化并未改变晶体的结构,锰酸锂正极材料仍具有尖晶石立方结构;(4) 本发明方法工艺简单,条件温和,适宜规模化工业化生产。

## 附图说明

[0016] 图 1 为本发明实施例 1 所得锰酸锂正极材料的 X 射线衍射图(XRD);

图 2 为本发明实施例 1 所得锰酸锂正极材料的扫描电子显微镜照片(SEM);

图 3 为本发明实施例 1 所得锰酸锂正极材料在  $55^\circ\text{C}$  时 2C 充放电容量保持率变化图。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步说明。

### [0018] 实施例 1

锰酸锂的制备方法：

将 5 mol 碳酸锂和 19 mol 电解二氧化锰混合均匀，加入相当于混合物质量 5% 的乙醇调成浆状，置于马弗炉中 500℃ 下恒温预烧 8h，然后继续升温至 850℃ 恒温煅烧 20h，冷却至室温，研磨至粒度 D50 为 22 μm，即成。

[0019] 提高锰酸锂正极材料性能的方法：

(1) 将 1000g 粒度 D50 为 22 μm 的锰酸锂用蒸馏水洗涤除杂至钠离子及硫酸根离子总含量为 250ppm，其它杂质含量为 90ppm，然后脱水干燥，得除杂锰酸锂产品；

(2) 将步骤(1)所得 1000g 除杂锰酸锂产品加入 5g 氟化铵和 5g 氯化铵的混合物，混合均匀后在 530℃ 温度下恒温煅烧 7h，然后继续升温到 750℃ 恒温煅烧 18h，冷却至室温，研磨至粒度 D50 ≤ 22 μm，得锰酸锂正极材料。

[0020] 由图 1 锰酸锂正极材料的 XRD 衍射图可知，锰酸锂正极材料未出现除主要成分特征峰以外的其它杂峰，即没有杂质相，表明阴离子表面的优化并未改变晶体的结构，锰酸锂正极材料仍具有尖晶石立方结构；由图 2 可知，本实施例所得锰酸锂正极材料表面较为光滑，大小颗粒均匀，粒径在 22 μm 以下。

[0021] 电池制备及测试：

将锰酸锂正极材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯按质量比 93:3:4 比例混合，以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂将混合物调成糊状，然后均匀的涂覆在集流体铝箔上，干燥后滚压，制成正极片，负极为圆片状金属锂，直径为 12mm；隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard-2300)，直径为 14mm；1.0M LiPF<sub>6</sub> 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以摩尔比 3:7 混合作为电解液，电解液水分含量小于 30ppm；测试电池采用 2032 型扣式电池。经测试，首次放电容量比容量为 124.5mAh/g，在 55℃ 的高温条件下，经过 50 次循环后，放电容量保持率在 95% (参见图 3)。

### [0022] 实施例 2

锰酸锂的制备方法：

将 5 mol 氢氧化锂、5mol 醋酸锂、19 mol 化学二氧化锰和 0.4 mol 氧化镧混合均匀，加入相当于混合物质量 8% 的乙醇调成浆状，置于马弗炉中 450℃ 下恒温预烧 6h，然后继续升温至 900℃ 恒温煅烧 16 h，冷却至室温，研磨至粒度 D50 为 8 μm，即成。

[0023] 提高锰酸锂正极材料性能的方法：

(1) 将 1000g 粒度 D50 为 8 μm 的锰酸锂用蒸馏水洗涤除杂至钠离子及硫酸根离子总含量为 200ppm，其它杂质含量为 80ppm，然后脱水干燥，得除杂锰酸锂产品；

(2) 将步骤(1)所得 1000 g 除杂锰酸锂产品加入 0.8 g 氟化铵，混合均匀后在 500℃ 温度下恒温煅烧 4h，然后继续升温到 950℃ 恒温煅烧 10h，冷却至室温，研磨至粒度 D50 ≤ 8 μm，得锰酸锂正极材料。

[0024] 电池制备及测试：

将锰酸锂正极材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯按质量比 93:3:4 比例混合，以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂将混合物调成糊状，然后均匀的涂覆在集流体铝箔上，干燥后滚压，制成正

极片,负极为圆片状金属锂,直径为 12mm;隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard-2300),直径为 14mm;1.0MLiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以摩尔比 3:7 混合作为电解液,电解液水分含量小于 30ppm;测试电池采用 2032 型扣式电池。经测试,首次放电容量比容量为 125mAh/g,在 55℃的高温条件下,经过 50 次循环后,放电容量保持率在 96%。

#### [0025] 实施例 3

锰酸锂的制备方法:

将 10mol 醋酸锂、18.8mol 电解二氧化锰、0.2mol 氧化锆和 0.2mol 氧化镍混合均匀,加入相当于混合物质量 3% 的乙醇调成浆状,置于马弗炉中 550℃下恒温预烧 8h,然后继续升温至 950℃恒温煅烧 22h,冷却至室温,研磨至粒度 D50 为 30 μm,即成。

#### [0026] 提高锰酸锂正极材料性能的方法:

(1) 将 1000g 粒度 D50 为 30 μm 的锰酸锂用蒸馏水洗涤除杂至钠离子及硫酸根离子总含量为 200ppm,其它杂质含量为 90ppm,然后脱水干燥,得除杂锰酸锂产品;

(2) 将步骤(1)所得 1000g 除杂锰酸锂产品加入 28g 氯化铵,混合均匀后在 550℃温度下恒温煅烧 5h,然后继续升温到 800℃恒温煅烧 8h,冷却至室温,研磨至粒度 D50 ≤ 30 μm,得锰酸锂正极材料。

#### [0027] 电池制备及测试:

将锰酸锂正极材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯按质量比 93:3:4 比例混合,以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂将混合物调成糊状,然后均匀的涂覆在集流体铝箔上,干燥后滚压,制成正极片,负极为圆片状金属锂,直径为 12mm;隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard-2300),直径为 14mm;1.0MLiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以摩尔比 3:7 混合作为电解液,电解液水分含量小于 30ppm;测试电池采用 2032 型扣式电池。经测试,首次放电容量比容量为 124.5mAh/g,在 55℃的高温条件下,经过 50 次循环后,放电容量保持率在 95.5%。

#### [0028] 实施例 4

采用市售尖晶石型锰酸锂:

将市售尖晶石型锰酸锂正极材料的研磨至粒度 D50 为 15 μm,即成。

#### [0029] 提高锰酸锂正极材料性能的方法:

(1) 将 1000g 粒度 D50 为 15 μm 的锰酸锂用蒸馏水洗涤除杂至钠离子及硫酸根离子总含量为 260ppm,其它杂质含量为 98ppm,然后脱水干燥,得除杂锰酸锂产品;

(2) 将步骤(1)所得 1000g 除杂锰酸锂产品加入 15g 氟化铵,混合均匀后在 450℃温度下恒温煅烧 6h,然后继续升温到 850℃恒温煅烧 12h,冷却至室温,研磨至粒度 D50 ≤ 15 μm,得锰酸锂正极材料。

#### [0030] 电池制备及测试:

将锰酸锂正极材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯按质量比 93:3:4 比例混合,以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂将混合物调成糊状,然后均匀的涂覆在集流体铝箔上,干燥后滚压,制成正极片,负极为圆片状金属锂,直径为 12mm;隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard-2300),直径为 14mm;1.0MLiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以摩尔比 3:7 混合作为电解液,电解液水分含量小于 30ppm;测试电池采用 2032 型扣式电池。经测试,首次放电容量比容量为 124mAh/g,在 55℃的高温条件下,经过 50 次循环后,放电容量保持率在 96%。

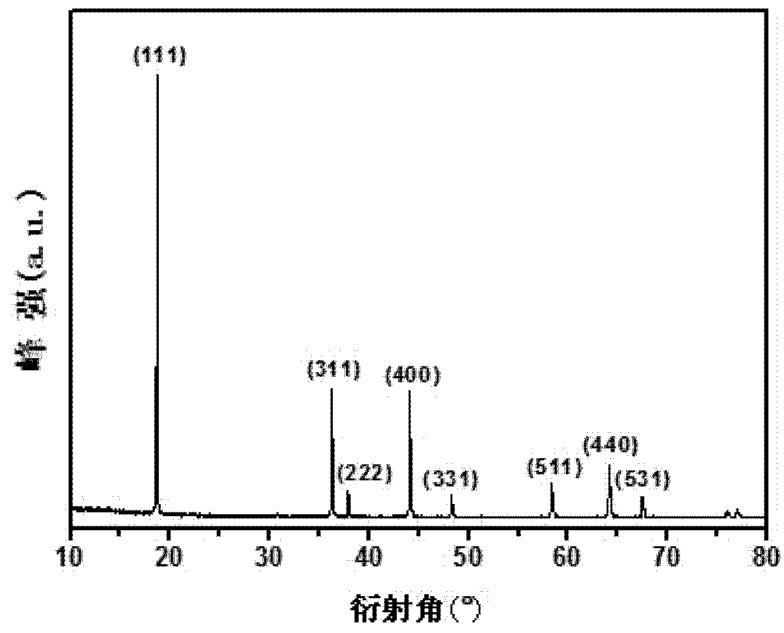


图 1

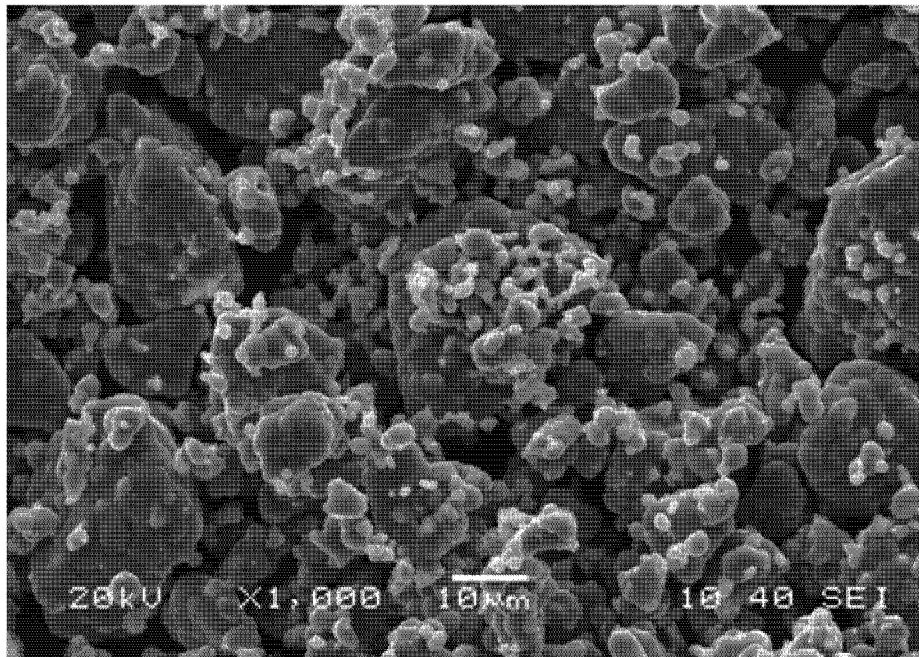


图 2

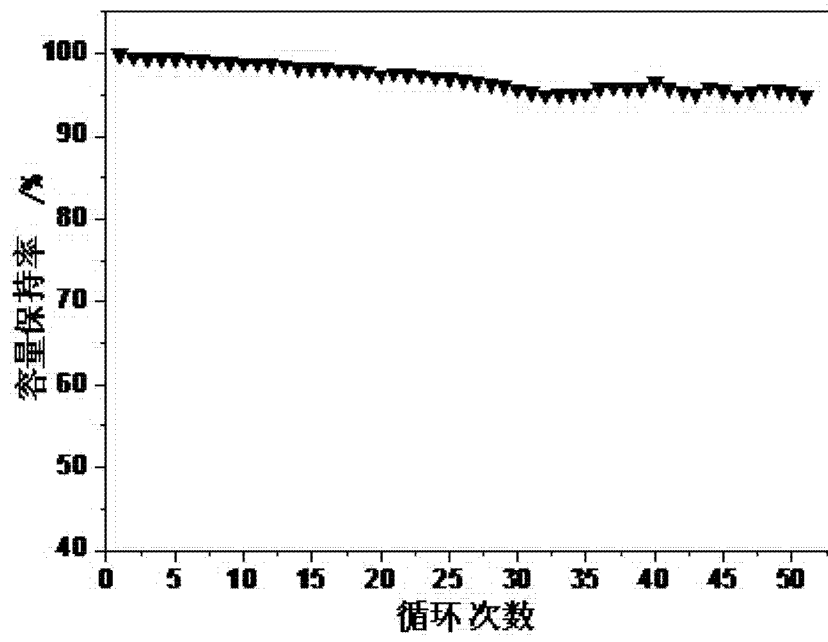


图 3