



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109037607 B

(45) 授权公告日 2021.07.13

(21) 申请号 201810651382.2

(22) 申请日 2018.06.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109037607 A

(43) 申请公布日 2018.12.18

(73) 专利权人 南京理工大学  
地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

(72) 发明人 卑凤利 朱律忠 陈均青 余毛省  
陈俊辉 储海蓉

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心  
32203

代理人 刘海霞

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 103474638 A, 2013.12.25

CN 102244257 A, 2011.11.16

WO 2010/114015 A1, 2010.10.07

CN 105576231 A, 2016.05.11

CN 102730764 A, 2012.10.17

CN 104134793 A, 2014.11.05

Anna V. Potapenko等. "Enhancing high-rate electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in a LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> core/shell composite". 《Electrochimica Acta》. 2017, 第258卷

吴瑞峰等. "镁掺杂对正极材料尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电化学性能的影响". 《化工新型材料》. 2017, 第45卷 (第5期),

Xiaoqing Wang等. "Surface modification of Mg-doped spinel with different Li-containing manganese oxides". 《Ionics》. 2015, 第21卷

审查员 王雪坤

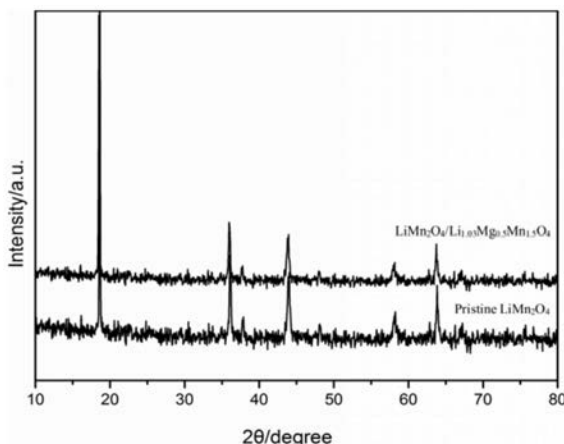
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种包覆锰酸锂复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种包覆锰酸锂复合材料的制备方法。所述方法是先调节乙二胺四乙酸、二水合乙酸锂、四水合乙酸镁和四水合乙酸锰的混合溶液的pH至8±1,加入锰酸锂,加热搅拌至溶胶生成后,干燥得到干凝胶,然后将干凝胶在空气气氛下,300±50℃预烧后研磨,再在700±50℃高温煅烧,得到包覆的锰酸锂复合材料。本发明制备过程简单,原料来源广泛,成本低,有利于大规模工业生产。本发明制备的包覆的锰酸锂复合材料,作为锂离子电池正极材料具有优良的倍率充放电性能和优异的循环使用寿命。



CN 109037607 B

1. 一种包覆锰酸锂复合材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

步骤1,调节乙二胺四乙酸、二水合乙酸锂、四水合乙酸镁和四水合乙酸锰的混合溶液的pH至 $8\pm 1$ ,加入锰酸锂,在 $90\pm 10^{\circ}\text{C}$ 下搅拌至有溶胶生成,干燥得到干凝胶;

步骤2,将干凝胶在空气气氛下, $300\pm 50^{\circ}\text{C}$ 预烧后研磨,再在 $700\pm 50^{\circ}\text{C}$ 高温煅烧,得到包覆的锰酸锂复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的乙二胺四乙酸与二水合乙酸锂物质的量之比为 $1:1\sim 1:1.02$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的pH为8。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的搅拌温度为 $90^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述的预烧温度为 $300^{\circ}\text{C}$ ,预烧时间为 $6\sim 8\text{h}$ ,高温煅烧温度为 $700^{\circ}\text{C}$ ,煅烧时间为 $8\sim 10\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,升温速率为 $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

## 一种包覆锰酸锂复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料制备技术领域,涉及一种包覆锰酸锂复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池具有工作电压高、循环寿命长、环境友好、体积小、能量密度大等优点,成功应用于笔记本电脑、手机、照相机等便携式电子设备的储能系统。电池性能的提高主要取决于组成电池的电极材料性能的提高,而电极材料的选择往往决定了锂离子电池的性能。相对于负极而言,正极材料的研究较为滞后,无论是能量密度还是功率密度都较低,因此,正极材料的研究成了锂离子电池研究的重点。目前商业化的锂离子电池所用的正极材料基本上以 $\text{LiCoO}_2$ 为主,但 $\text{LiCoO}_2$ 生产成本低,价格昂贵,不利于广泛应用。因此,开发和生产成本低廉,来源广泛的尖晶石型锰酸锂作为锂离子电池的正极材料具有重要的意义。

[0003] 尖晶石型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 原料因其锰矿资源丰富、价格低廉、极易合成,同时对环境无污染而又具有良好的安全性能等优点被誉为动力型锂离子电池正极材料最理想的正极材料之一,是最有希望取代 $\text{LiCoO}_2$ 成为新一代锂离子电池的正极材料。但是,目前锰酸锂正极材料还没有得到大规模的商业化应用,是由于经过多次充放电循环后, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料的容量衰减较严重,这成为该材料发展的主要限制因素。因此,改善尖晶石型锰酸锂正极材料的电化学性能才能使其得到更广泛的应用。

[0004] 目前,对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料的改性主要途径有体相掺杂和表面修饰。表面包覆主要是在锰酸锂颗粒表面包覆一层阻隔物,有效减少锰酸锂颗粒与电解液的接触,从而减少锰的溶解以及电解液的分解,提高锰酸锂的循环稳定性。D.Arumugam等人研究了 $\text{CeO}_2$ 包覆层对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 性能的改进,其降低了材料的界面阻抗和电子传输阻抗,提高了电池的高温性能和倍率性能,但整体放电容量不高,在电流密度为 $0.5\text{C}$ 下循环后容量仅在 $120\text{mAh/g}$ 左右(Arumugam D, Paruthimal Kalaigan G. Synthesis and electrochemical characterization of nano- $\text{CeO}_2$ -coated nanostructure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010)。H.S, ahan等人对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 采用 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 作为包覆层进行表面修饰,包覆后的正极材料循环稳定性得到了较好的改善,但其反应要求较高,需在 $800^\circ\text{C}$ 高温下反应(H.S, ahan et al. Effect of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating on electro-chemical properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a cathode material for lithium battery applications[J]. Solid State Ionics, 2010)。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种包覆锰酸锂复合材料的制备方法。所述方法采用溶胶溶胶法,在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 表面包覆一层 $\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,提高其倍率性能、循环寿命以及安全性。

[0006] 实现本发明目的的技术解决方案是:

[0007] 一种包覆锰酸锂复合材料的制备方法,具体步骤如下:

[0008] 步骤1,调节乙二胺四乙酸、二水合乙酸锂、四水合乙酸镁和四水合乙酸锰的混合溶液的pH至 $8\pm 1$ ,加入锰酸锂,在 $90\pm 10^\circ\text{C}$ 下搅拌至有溶胶生成,干燥得到干凝胶;

[0009] 步骤2,将干凝胶在空气气氛下, $300\pm 50^\circ\text{C}$ 预烧后研磨,再在 $700\pm 50^\circ\text{C}$ 高温煅烧,得到包覆的锰酸锂复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0010] 优选地,步骤1中,所述的乙二胺四乙酸与二水合乙酸锂物质的量之比为 $1:1\sim 1:1.02$ 。

[0011] 优选地,步骤1中,所述的pH为8。

[0012] 优选地,步骤1中,所述的搅拌温度为 $90^\circ\text{C}$ 。

[0013] 优选地,步骤2中,所述的预烧温度为 $300^\circ\text{C}$ ,预烧时间为 $6\sim 8\text{h}$ ,高温煅烧温度为 $700^\circ\text{C}$ ,煅烧时间为 $8\sim 10\text{h}$ 。

[0014] 优选地,步骤2中,升温速率为 $2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0016] (1) 本发明方法制备的包覆锰酸锂复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中,包覆层 $\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与尖晶石型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 有着相似的结构,使其能够更好地包覆在锰酸锂颗粒上,从而稳定了尖晶石结构;

[0017] (2) 本发明方法制备的包覆锰酸锂复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 进行了表面修饰,包覆层减少了正极材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 与电解液的接触,从而减少了锰离子的溶解,提高了倍率性能、循环寿命以及安全性,循环50次后容量保持率高达94.3%。

## 附图说明

[0018] 图1为纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $700^\circ\text{C}$ 高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的XRD图。

[0019] 图2为纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a) 和 $700^\circ\text{C}$ 高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (b) 的SEM局部放大图。

[0020] 图3为 $700^\circ\text{C}$ 高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的TEM (a) 图和EDS (b) 图。

[0021] 图4为纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $700^\circ\text{C}$ 高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的循环性能曲线图。

[0022] 图5为纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $700^\circ\text{C}$ 高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在不同电流密度下的倍率性能图。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详述。

[0024] 实施例1

[0025] (1) 锰盐、锂盐、镁盐混合液的制备:将乙二胺四乙酸、二水合乙酸锂、四水合乙酸镁、四水合乙酸锰溶于水中,磁力搅拌均匀后滴加氨水调节溶液的pH为8;

[0026] (2) 混合液的制备:将锰酸锂粉末加入到(1)溶液中,磁力搅拌均匀形成混合液;

[0027] (4) 溶胶、干凝胶的制备:将上述混合液在磁力加热搅拌器上 $90^\circ\text{C}$ 不断搅拌有溶胶生成,然后将所得溶胶干燥得到干凝胶;

[0028] (5) 高温烧结:将干凝胶在300℃下预烧6h,然后研磨均匀700℃高温下煅烧8h,即得包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0029] 图1为纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和700℃高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的XRD图,可知包覆后的正极材料各衍射峰均与母体尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 衍射峰完全一致,且无杂质峰,说明合成的材料具有完整的尖晶石结构,其空间群为Fd3m,锂离子占据8a位置,过渡金属离子占据八面体的16d位置。而且,包覆后的材料衍射峰较尖锐,说明合成的材料具有较高的结晶度。

[0030] 图2为纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a) 和700℃高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (b) 的SEM图,由图可以看出未包覆的纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粒子和高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有相似的粒子形貌,且包覆后的正极材料粒子尺寸较大些,虽有少量的团聚,但未改变粒子的形貌,这是由于包覆效应和两步煅烧过程造成的。

[0031] 图3为700℃高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 的TEM (a) 图和EDS (b) 谱图。TEM图较好地显示出了包覆层的微观结构,纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的尺寸在200nm左右。EDS谱图显示镁元素的存在,进一步说明 $\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 较好的包覆在纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 上。

[0032] 图4为纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和700℃高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 循环性能曲线图。如图4所示,包覆锰酸锂得到的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有较好的循环稳定性,首次放电比容量118mAh/g,循环50次后容量保持率高达94.3%。复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 首次放电比容量虽没纯相锰酸锂高,是由于包覆层的存在造成的,但其容量保持率远远高于纯相锰酸锂。对比之下,纯相锰酸锂虽然首次放电比容量较高为122mAh/g,但容量衰减特别快,容量保持率较低,主要是由姜-泰勒效应、锰离子和电解液的溶解造成的。因此,包覆锰酸锂能极大地改善正极材料的循环稳定性。

[0033] 图5为纯相 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和700℃高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在不同电流密度下的倍率性能图。选用 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $300\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $400\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $500\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度进行倍率性能测试实验,由小电流逐渐增大,经过 $500\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流后,逐渐减小电流,恢复到初始的小电流,看其容量的恢复状况,考察材料的倍率性能。每个电流密度循环测试10次,得到结果如图5所示。由图可知,随着电流密度的增大,比容量均在减小,而高温煅烧得到的包覆锰酸锂的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在不同电流密度下循环时容量保持率均高于纯相锰酸锂,在电流密度恢复到 $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量几乎未下降,表现出较好的倍率特性。

[0034] 实施例2

[0035] 本实施例与实施例1基本相同,唯一不同的是在(1) 锰盐、锂盐、镁盐混合液的制备过程中,用氨水调节溶液的pH分别为7、9,与溶液的pH为8时所得材料的电化学性能几乎无差别,溶液的pH为8时所得材料具有更好结晶度。

[0036] 实施例3

[0037] 本实施例与实施例1基本相同,唯一不同的是在(4) 溶胶、干凝胶的制备过程中,在80℃,100℃下分别将混合液进行磁力搅拌加热,与搅拌温度为90℃制备出的样品电化学性

能几乎无差别,循环多次后容量保持率都高达94%左右,而且搅拌时间相近。

[0038] 实施例4

[0039] 本实施例与实施例1基本相同,唯一不同的是在(5)高温烧结过程中,将干凝胶分别在250℃、350℃下预烧,与300℃制备出的样品电化学性能几乎无差别,300℃下得到的预烧产物粒子更为均一。

[0040] 实施例5

[0041] 本实施例与实施例1基本相同,唯一不同的是在(5)高温烧结过程中,用650℃,750℃下进行煅烧,随着煅烧温度升高,所制备的材料结晶度也不断提高,与700℃制备出的样品电化学性能几乎无差别,循环50次后容量保持率都能达到90%以上。

[0042] 对比例1

[0043] 本对比例与实施例1基本相同,唯一不同的是在(5)高温烧结过程中采用850℃下进行煅烧,虽然煅烧温度较高,但导致严重的粉体团聚,制备出的材料电化学性能不佳且850℃的条件下能源消耗更大。

[0044] 对比例2

[0045] 采用表面修饰的方法对锰酸锂包覆得到的复合材料具有较好的循环稳定性和倍率性能。改变包覆层 $\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中Mg元素的含量对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 包覆得到的复合材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiMg}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiMg}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$ ,进行电化学性能测试发现它们的容量保持率只有85%和82%,均没有 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 循环稳定性好。

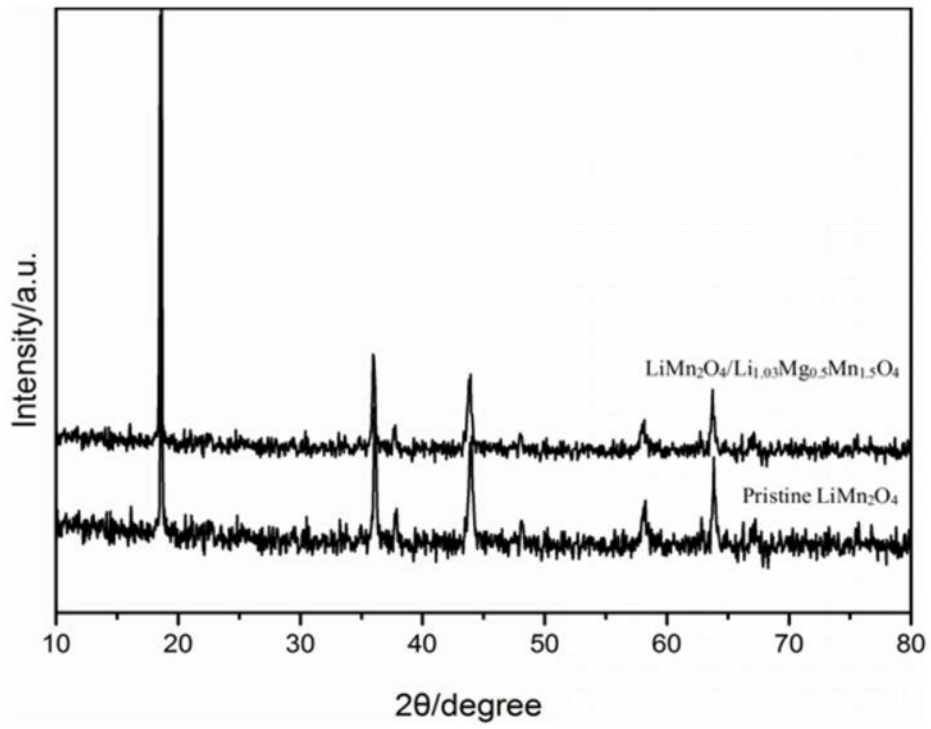


图1

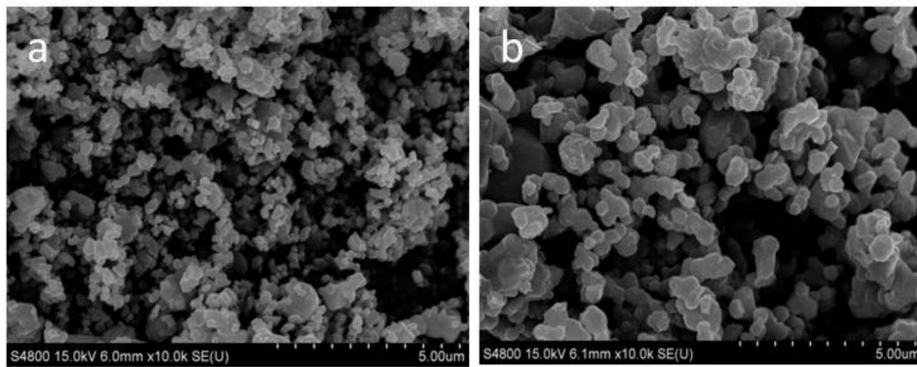


图2

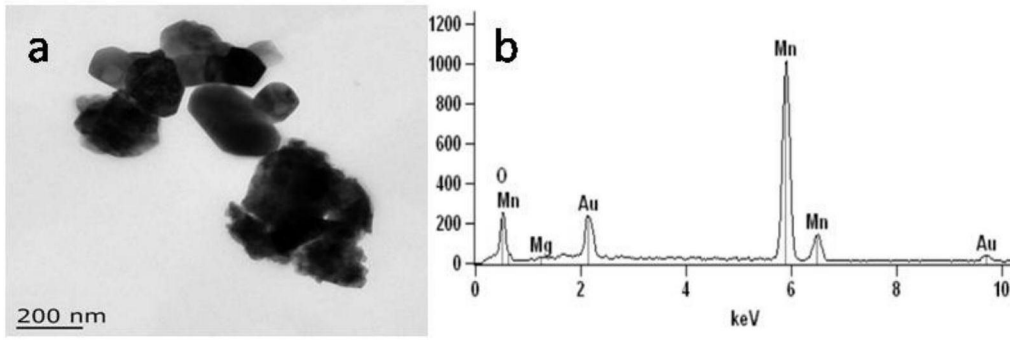


图3

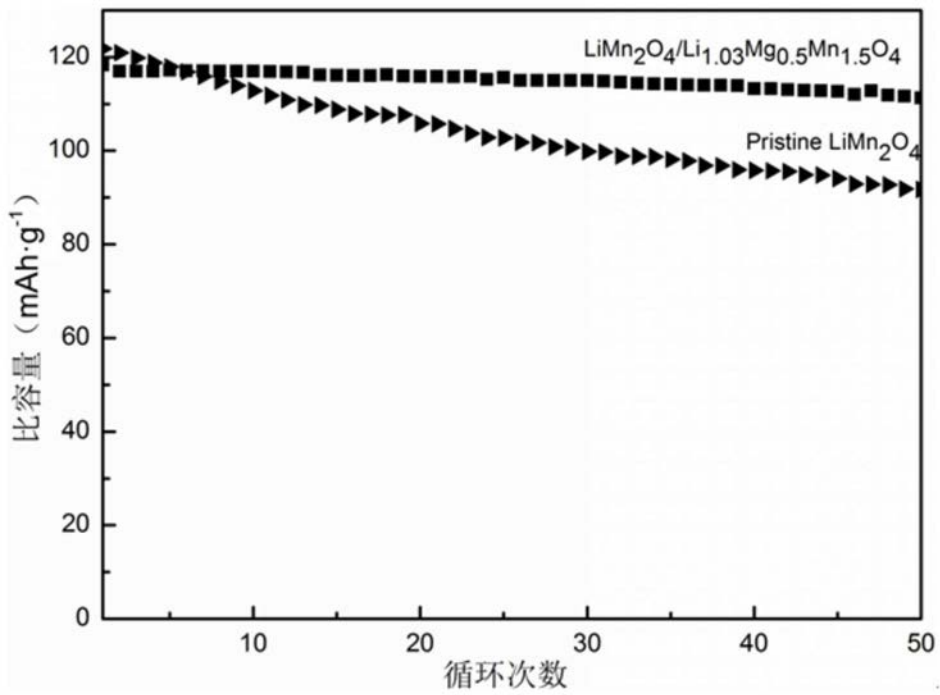


图4



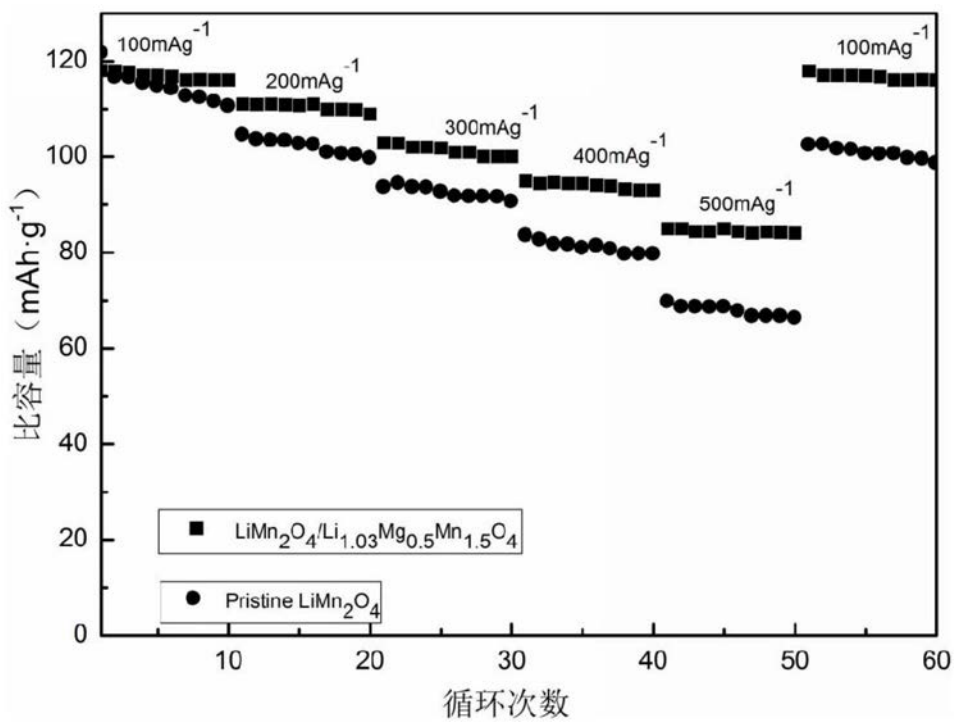


图5