



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105958035 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(21)申请号 201610525411.1

H01M 10/052(2010.01)

(22)申请日 2016.07.06

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 福建师范大学

H01G 11/30(2013.01)

地址 350108 福建省福州市福州大学城福建师范大学旗山校区

H01G 11/46(2013.01)

(72)发明人 童庆松 游帅帅 郭可可 赵南南
王蕾 张贵萍 曾观音 王彤
李秀华

(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 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

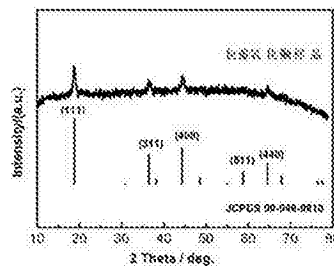
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法,其特征在于将组成为 $Li_xMn_yO_z$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与三氧化二镧、金属镧粉或氢氧化镧包覆剂粉末按照重量比1:0.001~0.12混合,加入湿磨介质。通过湿磨、干燥方法制备前驱物。将前驱物在 $290^{\circ}\text{C}\sim 390^{\circ}\text{C}$ 温度区间烧结,制得包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂。本发明的原料成本较低,改善样品在高温下及存放条件下的充放电性能,为产业化打下良好的基础。



1. 包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法,其特征不在于制备过程由以下步骤组成:

将组成为 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与包覆剂粉末按照重量比1:0.001~0.12混合,加入固体总体积的1倍至10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,在 290°C ~ 390°C 温度区间的任一温度烧结3小时~24小时,自然冷却至室温,制得包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂;

这里的 x 、 y 和 z 同时满足以下关系式: $3.8 \leq x \leq 4.1$, $5.0 \leq y \leq 5.2$, $z = (x + 4y)/2$;

所述的包覆剂为三氧化二镧、金属镧粉或氢氧化镧;包覆剂粉末的颗粒 D_{50} 粒径在1纳米~150纳米范围内。

2. 根据权利要求1所述的包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法,其特征不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。

3. 根据权利要求1所述的包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法,其特征不在于所述的常压干燥是将前驱物1置于 170°C ~ 230°C 温度区间的任一温度,在1个大气压下干燥,制备前驱物2;所述的真空干燥是将前驱物1在 170°C ~ 230°C 温度区间的任一温度,在 10Pa ~ 10132Pa 压力区间的任一压力下干燥,制备前驱物2;所述的喷雾干燥法是将前驱物1在 170°C ~ 230°C 温度区间的任一温度,用喷雾干燥机进行的干燥,制备前驱物2。

4. 根据权利要求1所述的包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法,其特征不在于所述的富氧空气是氧气体积含量大于50%且小于90%之间的空气。

5. 根据权利要求1所述的包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法,其特征不在于所述的湿磨设备为普通球磨机、超能球磨机或湿磨机。

包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法

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包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂的制备方法。

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 LiMn_2O_4 、层状 LiMnO_2 和层状固溶体正极材料。其中,层状 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 LiMn_2O_4 能在4V和3V两个电压区间发挥作用。4V区的电压平台对应锂离子在尖晶石结构的四面体8a位置的嵌入和脱出;3V区的电压平台对应锂离子在尖晶石结构的八面体16c位置的嵌入和脱出。锂离子在尖晶石结构的四面体位置嵌入和脱出不会造成结构的明显变化。然而,当放电深度过大时,样品的结构会发生John-Teller畸变,在八面体中嵌入和脱出锂离子会造成结构由立方变成四方,放电容量快速衰减。因此,抑制尖晶石 LiMn_2O_4 结构的John-Teller畸变是改善其充放电性能的关键。此外, LiMn_2O_4 中锰溶于电解质,以及较高电压充放电时电解液的分解也是影响电极材料循环性能的关键原因。

[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在3V区发生,其理论放电容量可达163mAh/g。与尖晶石 LiMn_2O_4 的148mAh/g的理论容量比有明显的提高,有成为3V区优秀正极材料的可能性。该材料在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 LiMn_2O_4 和 Li_2MnO_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(LiNO_3 、 Li_2CO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$)和锰化合物(MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 Mn_2O_3 和 MnO_2)混合,在 500°C - 800°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°C 烧结制得 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]_4\text{O}_{12}$ 。他们制备的 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]_4\text{O}_{12}$ 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°C 烧结 CH_3COOLi 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°C 时, 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 MnSO_4 加入 LiNO_3 和 NaNO_3 的熔融盐中,在 470°C - 480°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°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 LiNO_3 混合,在 400°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 MnO_2 在无水乙醇中混合,在空气气氛中于 450°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 LiOH 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的混合溶液中加入 Li_2O_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°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 LiOH 溶液中, Li_2O_2 先氧化 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$,再经过 400°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] 为了改善固相烧结的工艺条件,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 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°C 和 500°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 Li_2CO_3 ,干燥获得前驱物。分别于 250°C 和 300 - 395°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°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°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 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较大,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°C 和 500°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 H_2O_2 、 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 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 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 和十六烷基三甲基溴化铵的混合物在 140°C - 180°C 温度范围水热反应制得亚微米 MnOOH ,再混入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,最后于 500°C - 900°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 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 LiMn_2O_4 。Ahniyaz等[Ahniyaz A., et al., J. Eng. Mater. Technol., 2004, 264-268: 133-136.]将 $\gamma\text{-MnOOH}$ 、 LiOH 和 H_2O_2 的混合物通过微波烧结法合成了 LiMn_2O_4 。童庆松课题组以 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 LiOH 和 MnC_2O_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°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 132mAh/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 122mAh/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°C 烧结的样品带有微量 Mn_2O_3 。在 1C 倍率电流下,样品第1循环的放电容量为 44.2mAh/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富锂 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 充放电过程的结构稳定性不高,存在低温放电性能、高温循环性能及大电流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°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°C 下氧气气氛处理,制得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。研究表明,在 0.5C 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 137mAh/g 和 126mAh/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。例如,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 MnO_2 为原料,在氧气氛中分别于 300°C 和 450°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 $152\text{Ah}/\text{g}$ 。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 Li_2CO_3 ,制备前驱物,干燥后分别于 250°C 和 $430-440^\circ\text{C}$ 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 LiOH 、 LiF 及 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 混合,在空气气氛中分别于 500°C 和 600°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 0.2C 倍率电流下, 500°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°C 和 60°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。近年来,童庆松课题组在掺杂富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 领域开展了系列研究工作,采用浆料混合,干燥,结合两段烧结工艺过程制备了掺镍富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利201310618022X)、掺四价稀土离子的富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利201310624811.4)、掺钪富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利2013106246161.1)、掺钇富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利201310624942.2)、掺铈富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利201310624867.X)、掺一价离子的富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利201310617973.5)、掺二价阳离子的富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利201310618294.X)、掺四价钛离子的富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利2013106246195)、掺钒的富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利201310617989.6)、掺锡的富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (发明专利201310618248.X)等系列专利。这些专利方法明显改善了富锂尖晶石锰酸锂的大电流放电性能或样品的循环性能或样品放电的电压平台,在不同层面改善了样品的电化学性能。

[0016] 尽管上述制备方法能改善样品的电化学性能,不过,目前制备的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 在充放电时结构的稳定性仍然不好,存在低温及大电流放电条件下放电性能差、高温循环性能明显衰减等问题。为此,本发明采用在尖晶石富锂锰酸锂颗粒表面包覆不溶物的方法,在一定程度上阻止电解液与尖晶石富锂锰酸锂样品颗粒的接触,改善样品在高温及存放条件下的充放电性能。文献中已经有包覆改善电池材料性能的方法。不过,作为一种电压平台位于3V区的锂离子电池材料,锂离子在锂离子电池材料的结构中嵌入和脱出的通道不同。从本行业常识可知:锂离子电池正极材料的性能由其结构、组成和制备的工艺条件决定。锂离子电池是依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。在充放电过程中, Li^+ 在正极中嵌入和脱出。不同结构的正极材料,锂离子在结构中嵌入和脱出的通道不同,因此,不同结构的正极材料是完全不同的正极材料(即使其化学组成,如化学简式相同),通过包覆方法改善3V区的锂离子电池材料的性能具有意想不到的效果,使原来无法在锂离子电池领域应用的电池材料成为可能应用。且与其它电池材料相比,这种电池材料具有来源广泛、制备温度较通常锂离子电池材料的烧结温度低得多,制备的电池材料用于制备电芯的涂片工艺简单等显著优点。

发明内容

[0017] 为避免现有技术的不足,本发明通过在尖晶石富锂锰酸锂颗粒表面包覆氧化镧的薄层,在一定程度上阻止电解液与尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 颗粒在存放及充放电时接触,改善样品在高温下及存放条件下的充放电性能。为实现本发明的目的所采用的技术方案是:

将组成为 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与包覆剂按照重量比1:0.001~0.12混合,加入固体总体积的1倍至10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,在290℃~390℃温度区间的任一温度烧结3小时~24小时,自然冷却至室温,制得包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂。

[0018] 这里的x、y和z同时满足以下关系式: $3.8 \leq x \leq 4.1, 5.0 \leq y \leq 5.2, z = (x + 4y)/2$ 。

[0019] 所述的包覆剂为三氧化二镧、金属镧粉或氢氧化镧。包覆剂粉末的D50粒径在1纳米~150纳米范围内。

[0020] 所述的湿磨介质为去离子水、蒸馏水、乙醇、丙酮、甲醇或甲醛。

[0021] 所述的常压干燥是将前驱物1置于170℃~230℃温度区间的任一温度,在1个大气压下干燥,制备前驱物2。所述的真空干燥是将前驱物1在170℃~230℃温度区间的任一温度,在10Pa ~ 10132Pa压力区间的任一压力下干燥,制备前驱物2。所述的喷雾干燥法是将前驱物1在170℃~230℃温度区间的任一温度,用喷雾干燥机进行的干燥,制备前驱物2。

[0022] 所述的富氧空气是氧气体积含量大于50%且小于90%之间的空气。

[0023] 所述的湿磨设备为普通球磨机、超能球磨机或湿磨机。

[0024] 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,制备过程简单,制备的电极材料组成均匀,具有优秀的充放电循环性能和存放性能,为产业化打下良好的基础。

[0025]

附图说明

[0026] 图1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。图2是本发明实施例1所制备的样品在280mA/g电流下的放电容量与循环数的关系曲线图。图3是本发明实施例1所制备的样品在280mA/g电流下第1循环的放电曲线图。

具体实施方式

[0027] 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。

[0028] 实施例1

将化学组成为 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与颗粒D50粒径为20纳米的三氧化二镧按照重量比为1:0.10混合,加入固体总体积的10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在200℃和100Pa压力下真空干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于氧气体积含量62%的富氧空气气氛中,在300℃温度烧结20小时,自然冷却至室

温,制得包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂。

[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,制备过程简单,制备的电极材料组成均匀,具有优秀的充放电循环性能和存放性能,为产业化打下良好的基础。

[0030] 实施例2

将化学组成为 $\text{Li}_{4.1}\text{Mn}_{5.2}\text{O}_{12.45}$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与颗粒D50粒径为1纳米金属镧粉按照重量比为1:0.12混合,加入固体总体积的9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230℃和10132Pa压力下真空干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于氧气体积含量89%的富氧空气气氛中,在330℃烧结24小时,自然冷却至室温,制得包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂。

[0031] 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,制备过程简单,制备的电极材料组成均匀,具有优秀的充放电循环性能和存放性能,为产业化打下良好的基础。

[0032] 实施例3

将化学组成为 $\text{Li}_{3.8}\text{Mn}_5\text{O}_{11.9}$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与颗粒D50粒径为150纳米的氢氧化镧按照重量比为1:0.001混合,制备混合物。加入混合物固体的总体积的1倍体积的甲醇,用普通球磨机湿磨混合3小时,制得前驱物1。将前驱物1在170℃和10Pa压力下真空干燥,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290℃烧结3小时,自然冷却至室温,制得包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂。

[0033] 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,制备过程简单,制备的电极材料组成均匀,具有优秀的充放电循环性能和存放性能,为产业化打下良好的基础。

[0034] 实施例4

将化学组成为 $\text{Li}_{3.8}\text{Mn}_{5.2}\text{O}_{12.3}$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与颗粒D50粒径为100纳米的三氧化二镧按照重量比为1:0.09混合,制备混合物。加入混合物的固体总体积的5倍体积的蒸馏水,用普通球磨机湿磨混合3小时,制得前驱物1。将前驱物1在170℃和1个大气压下干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于氧气体积含量89%的富氧空气气氛中,在390℃烧结24小时,自然冷却至室温,制得包覆氧化镧的尖晶石型富锂锰酸锂。

[0035] 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,制备过程简单,制备的电极材料组成均匀,具有优秀的充放电循环性能和存放性能,为产业化打下良好的基础。

[0036] 实施例5

将化学组成为 $\text{Li}_{4.1}\text{Mn}_{4.9}\text{O}_{11.85}$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与颗粒D50粒径为150纳米的氢氧化镧按照重量比为1:0.12混合,加入固体总体积的1倍体积的乙醇,用超能球磨机湿磨混合15小时,制得前驱物1。将前驱物1在230℃和1个大气压下干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于空气气氛中,在290℃烧结3小时,自然冷却至室温,制得包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂。

[0037] 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,制备过程简单,制备的电极材料组成均匀,具有优秀的充放电循环性能和存放性能,为产业化打下良好的基

础。

[0038] 实施例6

将化学组成为 $\text{Li}_{4.05}\text{Mn}_5\text{O}_{12.025}$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与颗粒D50粒径为50纳米的金属镧粉按照重量比为1:0.001混合,制备混合物。加入混合物的固体总体积的8倍体积的去离子水,用湿磨机湿磨混合15小时,制得前驱物1。将前驱物1在170℃下,用喷雾干燥机进行干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于纯氧气氛中,在380℃烧结6小时,自然冷却至室温,制得包覆氧化镧的尖晶石富锂锰酸锂。

[0039] 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,制备过程简单,制备的电极材料组成均匀,具有优秀的充放电循环性能和存放性能,为产业化打下良好的基础。

[0040] 实施例7

将化学组成为 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5.1}\text{O}_{12.2}$ 的尖晶石型富锂锰酸锂粉末与颗粒D50粒径为1纳米的三氧化二镧按照重量比为1:0.05混合,制备混合物。加入混合物的固体总体积的9倍体积的甲醛,用湿磨机湿磨混合5小时,制得前驱物1。将前驱物1在230℃下,用喷雾干燥机进行干燥,制备前驱物2。将前驱物2置于纯氧气氛中,在310℃烧结6小时,自然冷却至室温,制得包覆氧化镧的尖晶石型富锂锰酸锂。

[0041] 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,制备过程简单,制备的电极材料组成均匀,具有优秀的充放电循环性能和存放性能,为产业化打下良好的基础。

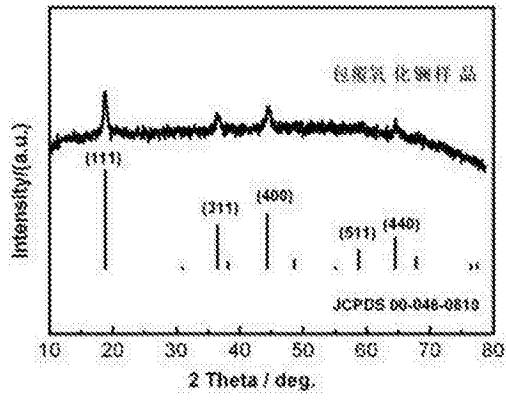


图1

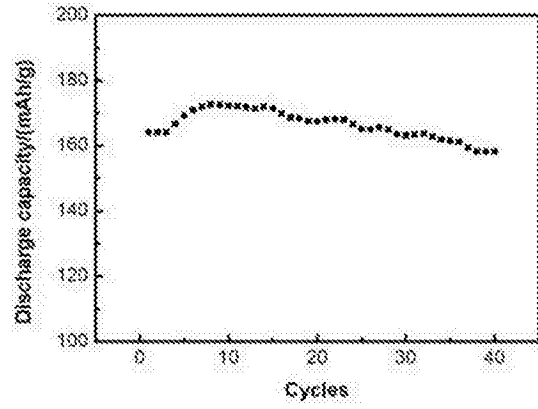


图2

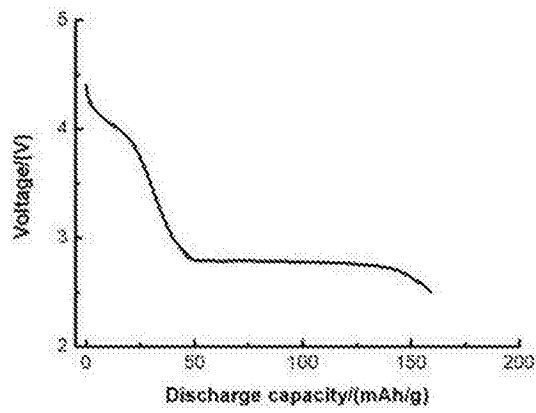


图3