



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102148359 B

(45) 授权公告日 2015.12.02

(21) 申请号 201010111812.5

(22) 申请日 2010.02.08

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号清华大学清华-富士康纳米科技研究中心401室

专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

(72) 发明人 李亚栋 肖小玲 陆君

(51) Int. Cl.

H01M 4/136(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

C01G 45/12(2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 7-69640 A, 1995.03.14, 全文.

JP 特开平 10-152326 A, 1998.06.09, 全文.

CN 1482068 A, 2004.03.17, 全文.

Jiayan Luo, et al..LiMn204 hollow nanosphere electrode material with excellent cycling reversibility and rate capability. 《Electrochemistry Communications》.2007, 第9卷 1404-1409.

Jiayan Luo, et al..LiMn204 hollow

nanosphere electrode material with excellent cycling reversibility and rate capability. 《Electrochemistry Communications》.2007, 第9卷 1404-1409.

Jinbo Fei, et. al..Controlled Preparation of MnO2 Hierarchical Hollow Nanostructures and Their Application in Water Treatment. 《ADVANCED MATERIALS》.2008, 第20卷 452-456.

审查员 见姬

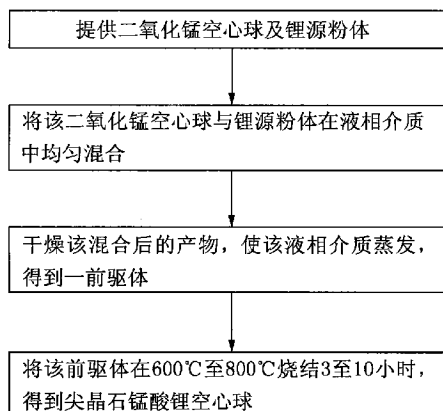
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

锰酸锂正极活性材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锰酸锂正极活性材料的制备方法,其包括:提供二氧化锰空心球及锂源粉体;将该二氧化锰空心球与该锂源粉体在液相介质中均匀混合;干燥该混合后的产物,使该液相介质蒸发,得到一前驱体;以及将该前驱体在600℃至800℃烧结3小时至10小时,得到尖晶石锰酸锂空心球。



1. 一种锰酸锂正极活性材料的制备方法,其包括:

提供二氧化锰空心球与碳酸锂粉体,该二氧化锰空心球的制备方法包括以下步骤:提供碳酸锰粉体;将该碳酸锰粉体分散于水中形成混合液;搅拌该混合液的同时向该混合液中加入高锰酸钾溶液;以及向混合液中加入稀酸;

将该二氧化锰空心球与该碳酸锂粉体在乙醇中均匀混合,使该二氧化锰空心球及该碳酸锂粉末均匀的分散于该乙醇,具体是采用超声波振荡或磁力搅拌该二氧化锰空心球、碳酸锂粉末与乙醇的混合物,该碳酸锂粉末及二氧化锰空心球的体积之和与该乙醇的体积比为小于等于 1:1 且大于等于 1:5,该碳酸锂粉末中的锂元素与二氧化锰空心球中的锰元素的摩尔比为 1:1 至 5:1;

干燥该混合后的产物,使该乙醇蒸发,得到一前驱体;以及

将该前驱体在 600℃至 800℃烧结 3 小时至 10 小时,使所述二氧化锰空心球与该碳酸锂粉体反应,得到尖晶石锰酸锂空心球。

2. 如权利要求 1 所述的锰酸锂正极活性材料的制备方法,其特征在于,该碳酸锰粉体为直径小于等于 10 微米的碳酸锰实心球颗粒。

3. 如权利要求 1 所述的锰酸锂正极活性材料的制备方法,其特征在于,该碳酸锰与高锰酸钾的摩尔比大于等于 1:1 且小于等于 10:1。

4. 如权利要求 3 所述的锰酸锂正极活性材料的制备方法,其特征在于,该碳酸锰与高锰酸钾的摩尔比为大于 3:2 且小于等于 10:1。

5. 如权利要求 3 所述的锰酸锂正极活性材料的制备方法,其特征在于,该稀酸为稀硫酸、稀盐酸及稀硝酸中的一种或几种。

6. 如权利要求 1 所述的锰酸锂正极活性材料的制备方法,其特征在于,向该混合液中加入高锰酸钾溶液的反应时间为小于等于 6 分钟。

7. 如权利要求 1 所述的锰酸锂正极活性材料的制备方法,其特征在于,该尖晶石锰酸锂空心球的直径为 1 微米至 2 微米。

锰酸锂正极活性材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池正极活性材料的制备方法,尤其涉及一种用于锂离子电池的锰酸锂正极活性材料的制备方法。

背景技术

[0002] 传统的锂离子电池的正极活性材料主要包括过渡金属氧化物,如钴酸锂、镍酸锂、钒酸锂、锰酸锂等。其中钴酸锂的性能较为稳定,且容量较高,因此在锂离子电池正极活性材料中占据主导地位。但是由于地球上钴资源贫乏,且钴具有较大毒性,从经济和环保的角度,目前需要寻找可以替代钴酸锂的锂离子电池正极活性材料。在众多的替代材料中,尖晶石锰酸锂(LiMn_2O_4)以其廉价,无毒,安全性好等优点成为最有希望替代钴酸锂的锂离子电池正极活性材料之一。

[0003] 尖晶石锰酸锂存在振实密度较低,高温下循环性能不好的缺点。2006年7月12日公告的公告号为CN1264233C的中国专利公开了一种尖晶石锰酸锂的制备方法,该方法将尖晶石锰酸锂制成球形,从而提高尖晶石锰酸锂的振实密度及比表面积,并通过表面修饰提高尖晶石锰酸锂在高温下的循环稳定性。

[0004] 然而这种球形的尖晶石锰酸锂仍然存在高倍率电流充放电时容量衰减较快的问题,限制了尖晶石锰酸锂在动力电池中的应用。

发明内容

[0005] 有鉴于此,确有必要提供一种倍率性能好的尖晶石锰酸锂正极活性材料的制备方法。

[0006] 一种锰酸锂正极活性材料的制备方法,其包括:提供二氧化锰空心球及锂源粉体;将该二氧化锰空心球与该锂源粉体在液相介质中均匀混合;干燥该混合后的产物,使该液相介质蒸发,得到一前驱体;以及将该前驱体在 600°C 至 800°C 烧结3小时至10小时,得到尖晶石锰酸锂空心球。

[0007] 相较于现有技术,通过本方法制备的锰酸锂正极活性材料具有空心球体结构,具有较好的倍率性能,且该制备方法工艺简单,适合工业化应用。

附图说明

[0008] 图1是本发明实施例锰酸锂正极活性材料的制备方法的流程图。

[0009] 图2是本发明实施例锰酸锂正极活性材料制备过程示意图。

[0010] 图3是本发明实施例合成的锰酸锂正极活性材料的XRD谱图。

[0011] 图4是本发明实施例合成的锰酸锂正极活性材料的扫描电镜照片。

[0012] 图5是本发明实施例合成的锰酸锂正极活性材料的透射电镜照片。

[0013] 图6是作为对比的尖晶石锰酸锂实心球的扫描电镜照片。

[0014] 图7是作为对比的尖晶石锰酸锂实心球的透射电镜照片。

[0015] 图 8 是本发明实施例合成的锰酸锂正极活性材料及作为对比的尖晶石锰酸锂实心球在不同电流密度下的倍率性能测试图。

具体实施方式

[0016] 以下将结合附图详细说明本发明实施例锰酸锂正极活性材料及其制备方法。

[0017] 请参阅图 1 及图 2, 本发明实施例提供一种锰酸锂正极活性材料的制备方法, 其包括以下步骤:

[0018] S1, 提供二氧化锰空心球与锂源粉体;

[0019] S2, 将该二氧化锰空心球与该锂源粉体在液相介质中均匀混合;

[0020] S3, 干燥该混合后的产物, 使该液相介质蒸发, 得到一前驱体; 以及

[0021] S4, 将该前驱体在 600℃ 至 800℃ 烧结 3 小时至 10 小时, 得到尖晶石锰酸锂空心球。

[0022] 在步骤 S1 中, 该二氧化锰空心球的直径优选为小于等于 10 微米。具体地, 该二氧化锰空心球的制备方法可以包括以下步骤:

[0023] S11, 提供碳酸锰粉体;

[0024] S12, 将该碳酸锰粉体分散于水中形成混合液;

[0025] S13, 搅拌该混合液的同时向该混合液中加入高锰酸钾溶液; 以及

[0026] S14, 向混合液中加入稀酸。

[0027] 在步骤 S11 中, 该碳酸锰粉体优选为碳酸锰实心球颗粒, 直径优选为小于等于 10 微米。该碳酸锰实心球颗粒可通过液相共沉淀法制备, 具体包括如下步骤: 在溶剂中溶解锰盐, 形成一溶液; 在该溶液中引入碳酸根离子并搅拌形成碳酸锰沉淀; 以及过滤该沉淀得到碳酸锰实心球颗粒。具体地, 可通过向溶解有锰盐的水中加入可溶性碳酸盐溶液、碳酸或通入二氧化碳气体的方式得到碳酸锰沉淀。通过搅拌使锰离子与碳酸根离子充分反应, 并形成球形碳酸锰沉淀。该搅拌时间优选为 1 至 3 小时。本实施例中, 通过将硫酸锰与碳酸钠在去离子水中反应得到的碳酸锰实心球颗粒的直径为 1 至 2 微米。进一步地, 可采用去离子水多次洗涤该碳酸锰实心球颗粒, 从而提高产物纯度。

[0028] 在步骤 S12 中, 该碳酸锰实心球颗粒可通过机械搅拌、磁力搅拌或超声震荡的方式均匀分散于水中, 得到乳白色混合液。该碳酸锰实心球颗粒悬浮于该混合液中。

[0029] 在步骤 S13 中, 在搅拌所述混合液的同时将该高锰酸钾溶液加入所述混合液中, 使该碳酸锰与高锰酸钾的摩尔比大于等于 1 : 1 且小于等于 10 : 1, 优选为大于 3 : 2 且小于等于 10 : 1。该加入的高锰酸钾溶液的浓度较稀, 优选为 0.01 至 0.1 摩尔 / 升。该高锰酸钾与碳酸锰发生反应生成氧化锰。由于该碳酸锰为实心球颗粒, 该高锰酸钾从外向里, 将碳酸锰实心球颗粒的外表层氧化为氧化锰。当该碳酸锰与高锰酸钾的摩尔比小于或等于 3 : 2 时, 为形成二氧化锰空心球, 使碳酸锰实心球颗粒内不致完全与高锰酸钾反应, 应控制该步骤的反应时间, 在反应未充分进行前及时向混合液中加入稀酸。加入稀酸的时间优选为加入高锰酸钾溶液后的 6 分钟以内, 即加入高锰酸钾溶液后反应小于或等于 6 分钟后, 再加入稀酸。当该碳酸锰与高锰酸钾的摩尔比大于 3 : 2 时, 可充分搅拌使碳酸锰与高锰酸钾充分反应, 并且该稀酸加入的时间不受限制。当该碳酸锰与高锰酸钾的摩尔比大于 3 : 2 时, 通过控制该碳酸锰与高锰酸钾的摩尔比还可控制该二氧化锰空心球的壁

厚,从而控制尖晶石锰酸锂空心球的壁厚。该碳酸锰与高锰酸钾的摩尔比的比例越大则壁厚越小。

[0030] 在步骤 S14 中,该稀酸可为稀硫酸、稀盐酸及稀硝酸中的一种或几种。该稀酸溶解该碳酸锰实心球颗粒中心未被高锰酸钾氧化的碳酸锰,从而形成二氧化锰空心球。该稀酸可大大过量以使反应充分进行。反应时间优选为 1 分钟至 10 分钟。

[0031] 进一步地,在所述步骤 S14 后,可通过离心分离或过滤等方式将得到的二氧化锰空心球从混合液中分离出来。另外,可采用去离子水多次洗涤该二氧化锰空心球并烘干,从而提高产物纯度。

[0032] 本实施例中制备二氧化锰空心球的具体步骤为:将 0.1 克碳酸锰分散于 20 毫升水中,加入 0.16 毫摩尔高锰酸钾,反应约 6 分钟后,加入 0.05 毫摩尔的稀盐酸,反应时间约为 1 分钟,离心分离得到固体产物,用去离子水洗涤烘干得到二氧化锰空心球。可以理解,当需要制备大量二氧化锰空心球时,可通过将碳酸锰与高锰酸钾按摩尔比为 1 : 1 至 10 : 1 的比例同比放大即可。

[0033] 在上述步骤 S2 中,该锂源粉末可以为锂盐、氢氧化锂 (LiOH) 或锂盐与 LiOH 的混合物。该锂盐可以为碳酸锂 (Li_2CO_3)、氯化锂 (LiCl)、硝酸锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸氢锂及磷酸二氢锂等制备锂离子电池正极材料常用的锂盐中的一种或几种。优选地,该锂源为碳酸锂、氯化锂及氢氧化锂中的一种或几种。该锂源粉末优选为纳米级粉末或颗粒。

[0034] 该锂源粉末与二氧化锰空心球在室温下混合。该锂源粉末中的锂元素与二氧化锰空心球中的锰元素的摩尔比约为大于等于 1 : 1 且小于等于 5 : 1。该液相介质的加入量使该混合后的产物具有较好的流动性即可。该液相介质的加入量也不易太多,避免使后续的干燥步骤时间过长。优选地,该液相介质使混合物为不太粘稠的糊状物。例如,可保持该锂源粉末及二氧化锰空心球的体积之和与该液相介质的体积比约为小于等于 1 : 1 且大于等于 1 : 5。本实施例中,该锂源粉末及二氧化锰的体积之和与该液相介质的体积比约为 1 : 2。该液相介质为易于蒸发,且不与二氧化锰空心球及锂源粉末发生反应或不会使二氧化锰空心球溶解的介质,如乙醇、丙酮或丙醇等低碳醇类,优选为乙醇。

[0035] 通过液相介质可以使锂源粉末与二氧化锰空心球充分地混合均匀,从而避免了固相混合的偏析、团聚以及不同混合批次稳定性差异较大的问题。该混合步骤优选为在保持该二氧化锰空心球形态的同时进行混合。

[0036] 具体地,将该二氧化锰空心球与锂源粉末在液相介质中混合的过程中,应采用较为柔和的混合方式,保证二氧化锰空心球的形貌不被破坏。例如,可通过一超声波振荡的步骤超声波振荡该二氧化锰空心球、锂源粉末与液相介质的混合物,或者通过一磁力搅拌的步骤搅拌该二氧化锰空心球、锂源粉末与液相介质的混合物,从而使二氧化锰空心球及锂源粉末均匀的分散于液相介质的同时,保持该二氧化锰空心球的形貌不被破坏。该磁力搅拌的时间优选为 1 至 3 小时。为合成出尖晶石锰酸锂空心球,该混合的过程不应用球磨或研磨的方式进行,避免施加机械外力导致该二氧化锰空心球的形貌遭到破坏。

[0037] 在上述步骤 S3 中,该混合后的产物可以放置于烘箱中进行干燥,使该液相介质完全蒸发。当该液相介质为乙醇时,该干燥温度为 60℃ 至 80℃,干燥时间视液相介质的加入量而定,优选为 1 小时至 3 小时,以使液相介质完全蒸发为准。可以理解,该混合后的产物也可以在室温下静置干燥。

[0038] 在上述步骤 S4 中,该前驱体可在马弗炉内空气气氛下进行高温烧结,在烧结的过程中,该前驱体被直接加热至预定的烧结温度,并在该烧结温度下烧结预定时间。该烧结的时间随前驱体量的变化而改变。在烧结之前,该前驱体先从室温被匀速缓慢加热至该烧结温度,具体地,该缓慢升温的时间约为 3 至 4 小时。本实施例中,该前驱体约为 30 克,该升温时间约为 4 小时,该烧结温度约为 750℃,该烧结时间约为 3 小时。

[0039] 将烧结后的产物进行 XRD 测试,结果如图 3 所示,可知产物为纯度较高的尖晶石锰酸锂。请参阅图 4 及图 5,该尖晶石锰酸锂具有与二氧化锰空心球相同的空心球结构。说明在步骤 S3 及 S4 中,该二氧化锰空心球的形貌均得到较好的保持,且在步骤 S4 的烧结过程中,由于匀速升温且一次烧结,所述二氧化锰空心球与锂源粉末反应生成尖晶石锰酸锂的过程并未导致该二氧化锰空心球形貌的改变,成功地以二氧化锰空心球为基础,合成出尖晶石锰酸锂空心球。本实施例合成的尖晶石锰酸锂空心球的直径约为 10 微米以下,优选为 1 微米至 2 微米。

[0040] 为与该尖晶石锰酸锂空心球进行对比,本实施例还合成了尖晶石锰酸锂实心球,具体为通过上述步骤 S11 至 S14 制备得到碳酸锰实心球;并将该碳酸锰实心球替换上述二氧化锰空心球,保持上述步骤 S2 至步骤 S4 其他条件不变,合成出尖晶石锰酸锂实心球。请参阅图 6 及图 7,该尖晶石锰酸锂实心球的粒径与尖晶石锰酸锂空心球的粒径基本相同,但为实心结构。

[0041] 请参阅图 8,将该尖晶石锰酸锂空心球及尖晶石锰酸锂实心球分别作为正极活性材料在相同条件下进行电池的倍率性能测试,发现在电流密度较小时进行充放电循环测试,尖晶石锰酸锂空心球与实心球的放电比容量几乎相等,但当电流密度提高到 400 毫安/克及 500 毫安/克时,该尖晶石锰酸锂空心球比实心球的放电比容量高出许多,说明该尖晶石锰酸锂空心球具有较好的倍率性能。

[0042] 本技术方案实施例合成了尖晶石锰酸锂空心球,该尖晶石锰酸锂空心球具有较好的倍率性能,且该制备方法工艺简单,适合工业化应用。

[0043] 另外,本领域技术人员还可在本发明精神内作其它变化,当然这些依据本发明精神所作的变化,都应包含在本发明所要求保护的范围内。

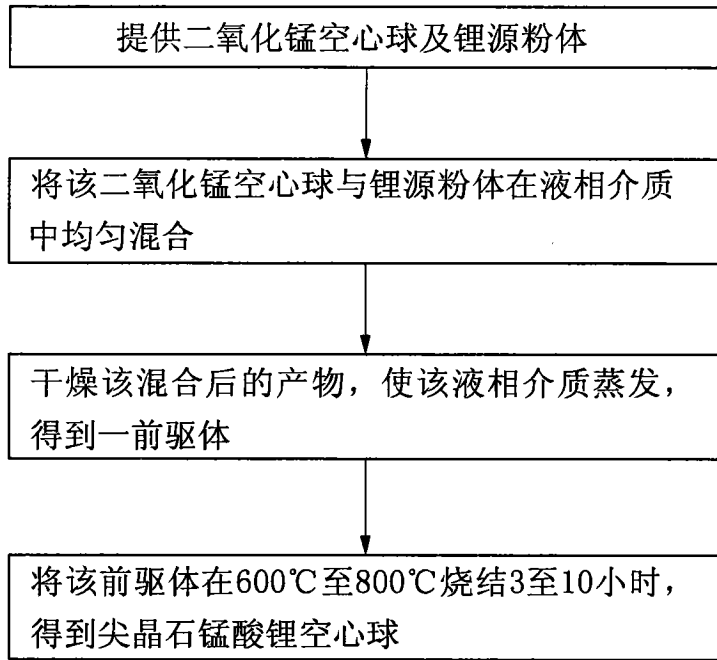


图 1

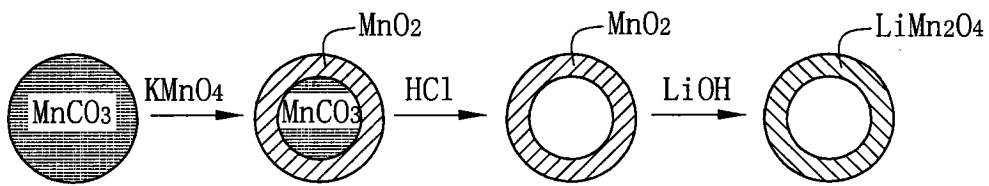


图 2

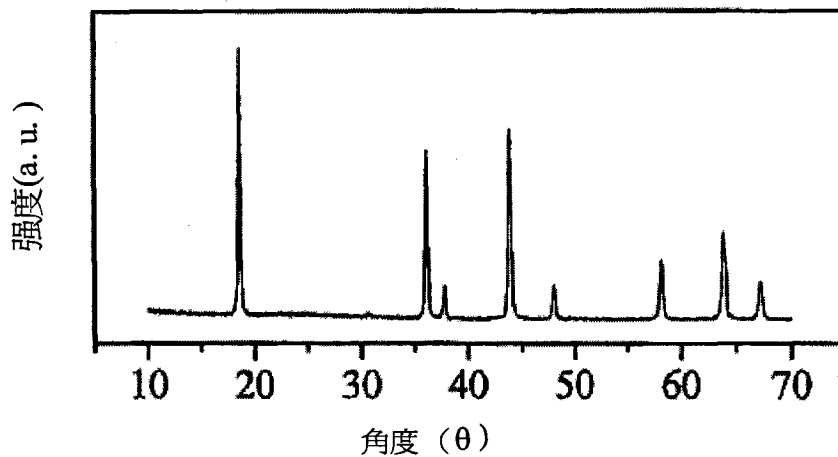


图 3

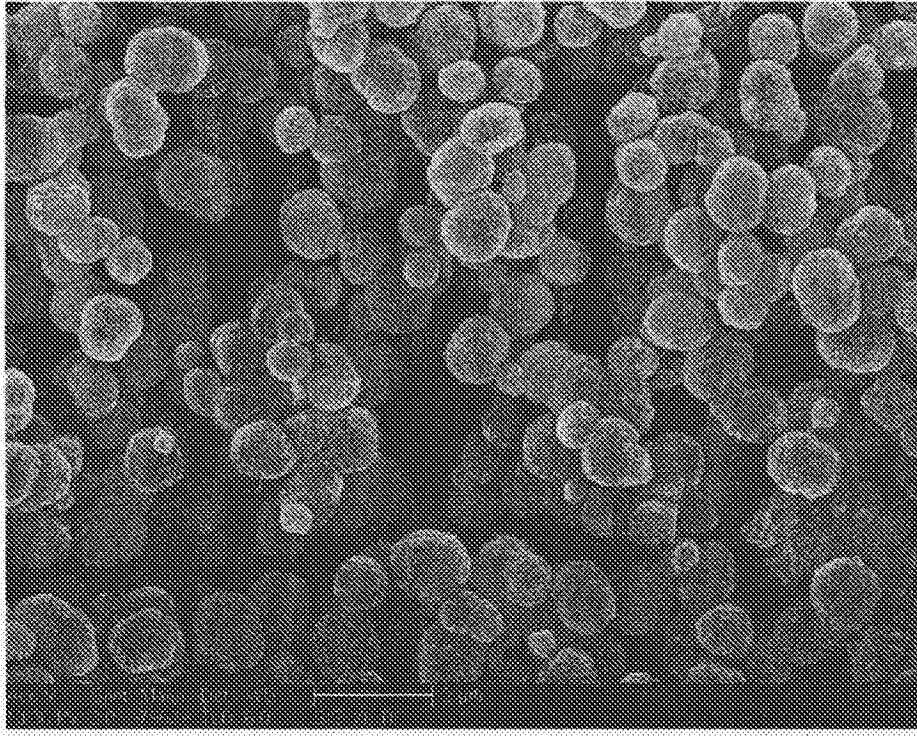


图 4

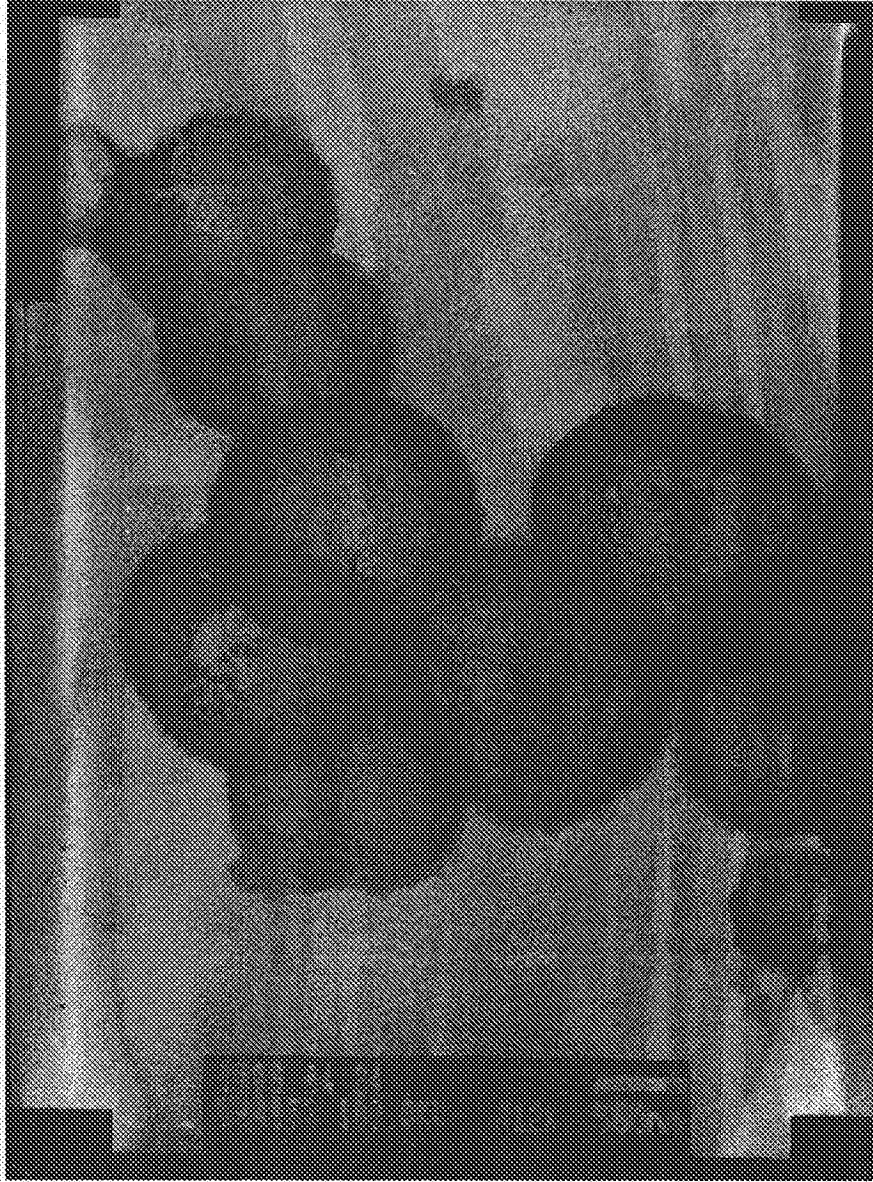


图 5

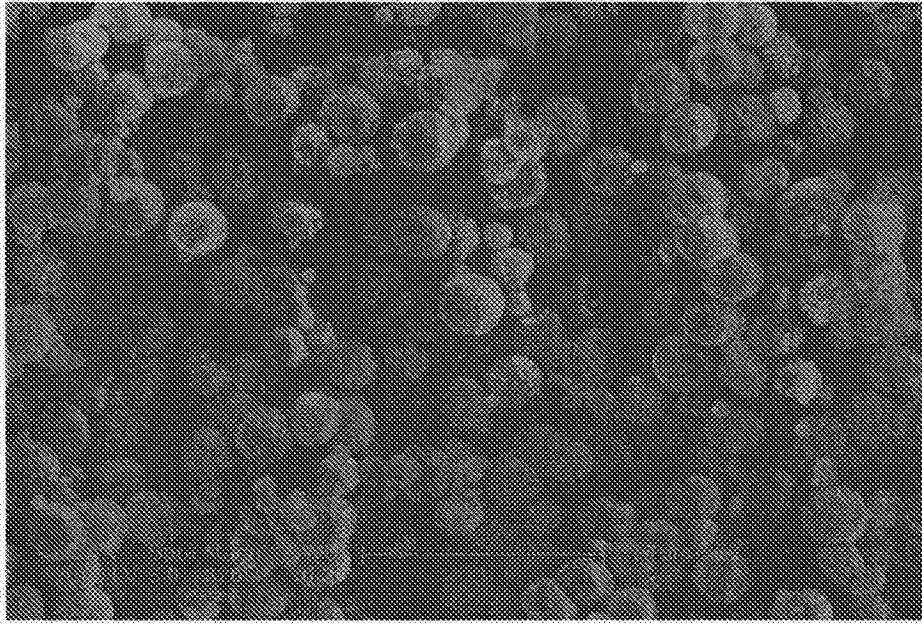


图 6

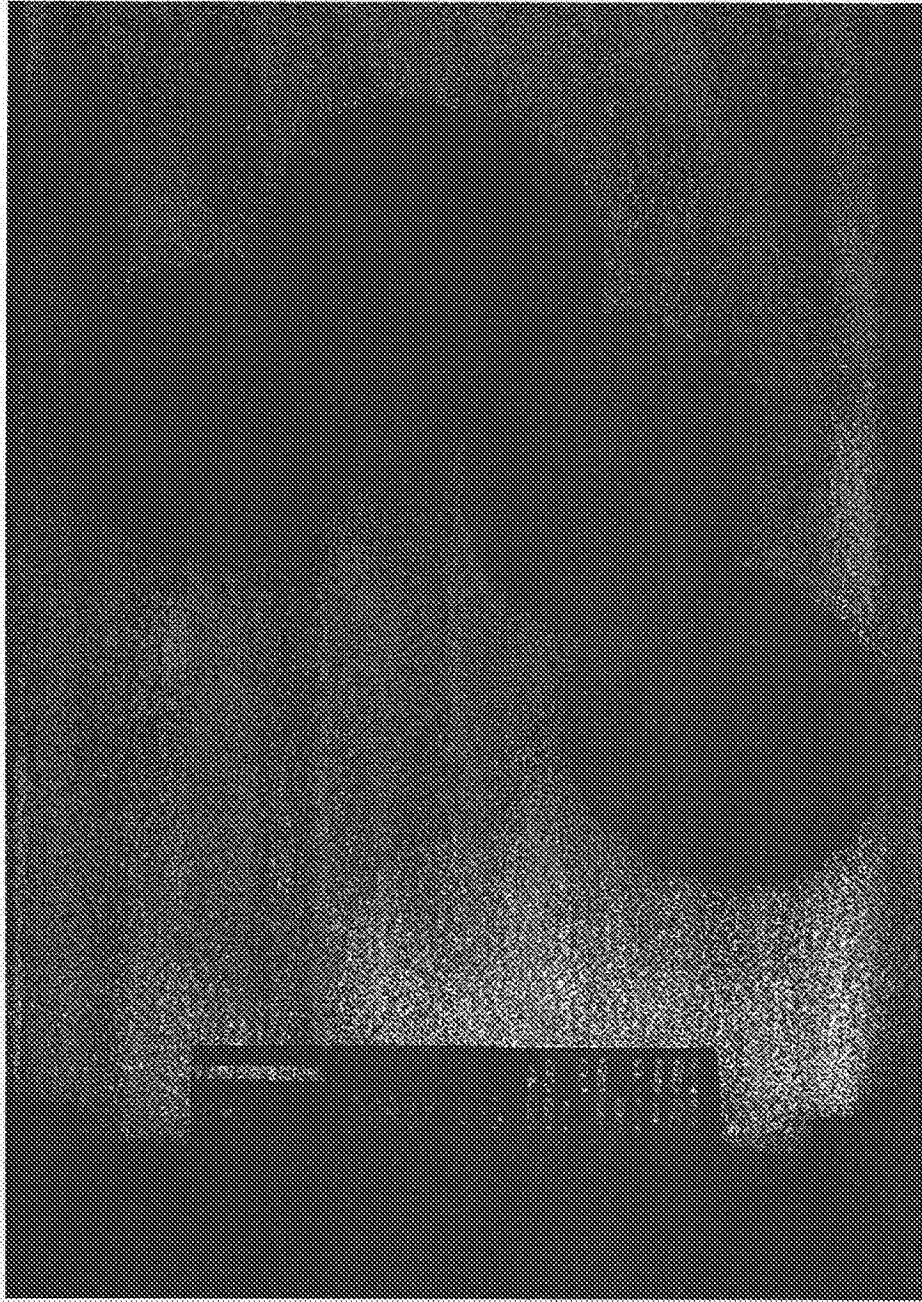


图 7

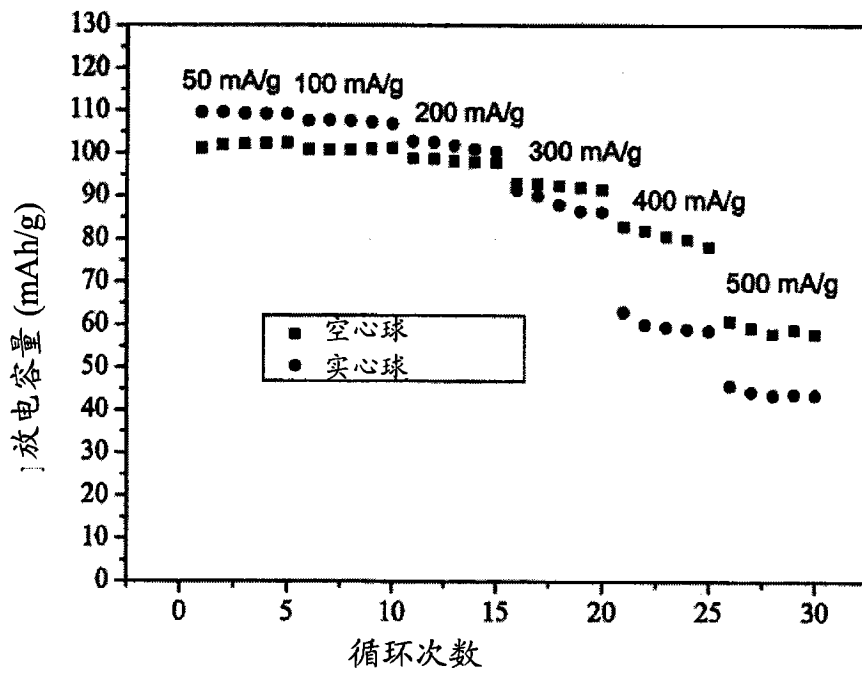


图 8