

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

C01D 15/00 (2006.01)

专利号 ZL 03134377.5

[45] 授权公告日 2006年9月6日

[11] 授权公告号 CN 1274038C

[22] 申请日 2003.6.7 [21] 申请号 03134377.5

[71] 专利权人 中国科学院青海盐湖研究所

地址 810008 青海省西宁市新宁路18号

[72] 发明人 周园 贾永忠 马培华 韩金铎

景燕

审查员 黄宇晴

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司

代理人 王玉双

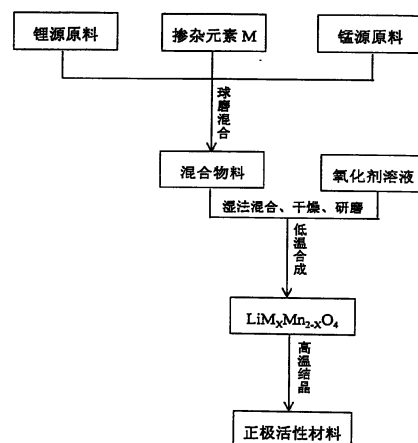
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法，该方法首先是将相应的锰源原料、掺杂元素原料、锂源原料按比例混合，通过对物料进行一些前期处理，湿法混合后，在 350 ~ 500℃ 下低温合成正极材料，之后在 700 ~ 900℃ 下进行短时高温结晶重质化处理，从而得到纯相、高结晶品质的锂离子电池正极材料；这种方法基本保留了固相法的优点；并吸取了液相法的一些长处；克服了纯固相法的缺点；而且原料便宜易得，物料混合均匀，产品电化学性能优良，工艺设备简单，合成过程无有毒有害物产生，符合绿色环保概念，制造成本低，易于产业化规模生产。



1、一种锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法，其特征在于该方法包括下述步骤：

(1)将锂源原料、掺杂元素 M 原料、锰源原料按摩尔比为 $1:x:(2-x)$ 先行球磨混合，其中 $x=0\sim 0.3$ ；其中掺杂元素 M 选自 Co、Ni、Cr、Fe、Al、Zn、Cu 中的一种；

(2)在步骤(1)的混合物中加入氧化剂溶液；

(3)将步骤(2)所得湿物料通过捏合使之充分混合均匀；

(4)将湿法混合后的物料在温度为 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下干燥；

(5)将干燥物料研磨后于 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 低温合成 $4\sim 20$ 小时制备 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料；

(6)将步骤(5)合成的材料于 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 高温结晶 $2\sim 10$ 小时即可得 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 锂离子电池正极材料，其中 $x=0\sim 0.3$ 。

2、如权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法，其特征是所述锂源原料选自硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂和柠檬酸锂中的至少一种。

3、如权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法，其特征是所述锰源原料为锰的硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐及氢氧化物和氧化物中的至少一种。

4、如权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法，其特征是所述的掺杂元素 M 原料为 Co、Ni、Cr、Fe、Al、Zn、Cu 的硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐、草酸盐和氧化物中的至少一种。

5、如权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法，其特征是所述的步骤(2)中氧化剂溶液为 $10\sim 20\%$ 质量浓度的 H_2O_2 溶液，其用量为步骤(1)中物料总质量的 $15\sim 40\%$ 。

锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法

技术领域

本发明涉及一种尖晶石 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cr , $x=0\sim 0.3$) 锂离子电池正极材料的新型制备合成方法——低温半固相法。

背景技术

由于具有电压高、能量密度高、输出功率大、可快速充放电、循环性能优越、使用寿命长、充电效率高、工作温度范围宽、自放电小、无电池记忆效应、无环境污染等优点，锂离子二次电池又被称作是二十一世纪的绿色能源电池，可广泛应用于移动电话、笔记本电脑、摄录像机等电器上，其独特的性能特别适合于电子产品的小型化、高能化发展的要求，它还可以用于军事、航天等尖端领域，因此这些因素加速了其发展。先进的电池必须以先进的材料为基础，电极材料是锂离子二次电池需解决的关键问题之一，目前国际上负极材料主要采用插锂的碳材料，正极材料的研究集中在插锂的过渡金属氧化物 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 及其改性化合物方面。商品化的锂离子电池正极材料主要是 LiCoO_2 。但由于世界上钴资源储量有限，价格昂贵，且对环境有污染，因此，寻找钴酸锂的替代产品已成为必然。 LiNiO_2 虽然比容量高、价格便宜，但稳定批量制备较好电化学活性的 LiNiO_2 很困难。相比之下， LiMn_2O_4 的优势在于：(1)锰资源丰富，尤其是我国锰资源储量居世界各国之首；(2)价格便宜，无毒，污染小；(3)由于已在一次电池中广泛使用，电池行业易于接受；(4)回收再利用问题业已基本解决；(5)用 LiMn_2O_4 材料作为正极组装的锂离子电池工作电压高，安全性好，成本低廉。但是 LiMn_2O_4 电极也存在一些缺点，如：在电解液中会逐渐溶解，发生歧化反应；深度放电过程中，发生 Jahn-Teller 扭曲；高电压冲放电时，电解液的稳定性差，使得循环寿命降低等。因此，对 LiMn_2O_4 制备方法的改进和性质的完善，是实现其最终产业化和实际应用的必经之路。其制备合成方法有传统固相法、燃烧法、溶(熔)液浸渍法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、乳液-干燥法、模板法、水热法等。

锂离子电池正极材料的制备最早采用固相法，这种方法是经固相间的

传质扩散，以生成新的化合物。其过程大致为：物料研磨、混合、烧结、多次研磨和多阶段长时间烧结。该方法需要在较高温度和较长时间下充分接触反应，才可能生成纯度高、晶型好的材料。因此，固相法有混合不均匀，反应不均一，批次量产品性能不稳定等缺点。但固相法相比其他方法，具有工艺简单，生产成本低，设备投资小，为产业化的首选生产方法，所以仍然是生产和研究的重点。

我们就锂离子电池正极材料的合成制备方法总结发明了一种新型的低温半固相法。这种方法基本保留了固相法的优点，而又通过一些前期处理，获得了一些液相法的优点，克服了纯固相法的缺点；因而它具有工艺简单，原料便宜易得，物料混合均匀，产品为纯相，结晶品质优良，电化学性能佳，制造成本低，设备简单，合成过程无有毒有害物产生，符合绿色环保概念，易于实现产业化生产等特点。

发明内容

本发明的目的在于针对纯固相法的缺点而提供一种既保留固相法又具有液相法的优点的低温半固相法来制备锂离子电池尖晶石正极材料，该制备方法的工艺简单、原料便宜易得，物料混合均匀，产品为纯相，其结晶品质优良，电化学性能佳，制造成本低。

为实现上述目的，本发明提供一种锂离子电池正极材料的低温半固相制备方法，该方法包括下述步骤：

(1)将锂源原料、掺杂元素 M 原料、锰源原料按摩尔比为 $1:x:(2-x)$ 先行球磨混合，其中 $x=0\sim 0.3$ ，掺杂元素 M 选自 Co、Ni、Cr、Fe、Al、Zn、Cu 中的一种；

(2)在上述步骤(1)的混合物中加入氧化剂稀溶液；

(3)将步骤(2)所得湿物料通过捏合使之充分混合均匀；

(4)将湿法混合后的物料于 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下控制环境湿度干燥；

(5)将干燥物料研磨后于 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 低温合成 4~20 小时制备 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料；

(6)将步骤(5)合成的材料于 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 高温结晶 2~10 小时即可得 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 锂离子电池正极材料，其中 $x=0\sim 0.3$ 。

所述锂源原料选自硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂和柠檬酸锂中的至少一种。

所述锰源原料为锰的硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐及氢氧化物和氧化物中的至少一种。

所述的掺杂元素 M 原料为 Co、Ni、Cr、Fe、Al、Zn、Cu 的硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐、草酸盐和氧化物中的至少一种。

所述的步骤(2)中氧化剂溶液为 10~20%质量浓度的 H_2O_2 溶液，其用量为步骤(1)中物料总质量的 15~40%。

该方法还可用于层状 $LiM_yCo_{1-y}O_2$ 和 Li-V-Oxide 锂离子电池正极材料的合成制备，其中 M 选自 Co、Ni、Mn， $y=0\sim 1$ 。

本发明相比现有技术具有如下优点：

1、本发明的工艺采用湿法混合工艺，采用固相物料与液相物料捏合混合，形成固液共存的混合物料，通过离子态的扩散混合，有效保证了物料的混合均匀程度，克服了纯固相混合的不均匀性和纯液相及浆料混合的水份处理量大、工艺复杂等缺点；

2、本发明采用预先加入氧化剂--过氧化氢的工艺，大大促进了 Mn^{2+} 向高价锰的转化，并且过氧化氢反应后不影响产品品质；

3、本发明的工艺中由于采用湿法混合并预加氧化剂，有效降低合成反应温度，减少反应时间，显著降低能源消耗；

4、本发明的制备工艺先行低温合成材料，再而采用高温结晶工艺，使产品结晶品质优良，从而保证产品为纯相，且比重大，电化学性优良；

5、工艺设备简单，原料便宜易得、制造成本低，设备简单，合成过程无有毒有害物产生，符合绿色环保概念，易于实现产业化生产。

附图说明

图 1 为低温半固相法合成尖晶石相锂离子电池正极材料 $LiM_xMn_{2-x}O_4$ 工艺流程图；

图 2 为低温半固相法合成尖晶石相 $Li_{1.08}Mn_2O_4$ 锂离子电池正极材料时，60℃烘干前驱物的 TG-DTG 曲线；

通过图 2 可以得到此种新型锂离子电池正极材料制备合成方法的反应机理和工艺原理，由于采用了湿法混合等前期处理工艺，使得合成反应相对比较容易发生，实现了低温合成，再通过高温结晶工艺，使材料结晶规整度大大提高，从而使产品性能得到提升。

具体实施方式

实施例一：低温半固相法合成纯尖晶石相 $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_2\text{O}_4$

将 0.108mol(4.53 g)一水氢氧化锂和 0.200mol(22.99g)碳酸锰置于行星式球磨机中研磨混合均匀，然后缓慢滴加 8ml 浓度为 5%的过氧化氢水溶液，将上述湿物料充分捏合，湿法混合均匀后，放入底部盛有水的 60℃真空烘箱中，调节真空度控制湿度缓慢干燥，烘干物料于 480℃低温合成 10 小时，然后在 780℃高温结晶 5 小时，所得黑色粉末为锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

实施例二：低温半固相法合成尖晶石相 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

将 0.1 mol (4.19 g) 一水氢氧化锂、0.01 mol 醋酸钴 (1.77 g) 和 0.19 mol 碳酸锰 (21.84 g)置于行星式球磨机中研磨混合均匀，然后缓慢滴加入 6ml 浓度为 5%的过氧化氢水溶液，将上述湿物料充分捏合，湿法混合均匀后，放入底部盛有水的 60℃真空烘箱中，调节真空度控制湿度缓慢干燥，烘干物料于 520℃低温合成 12 小时，然后在 800℃高温结晶 4 小时，所得黑色粉末为锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 。

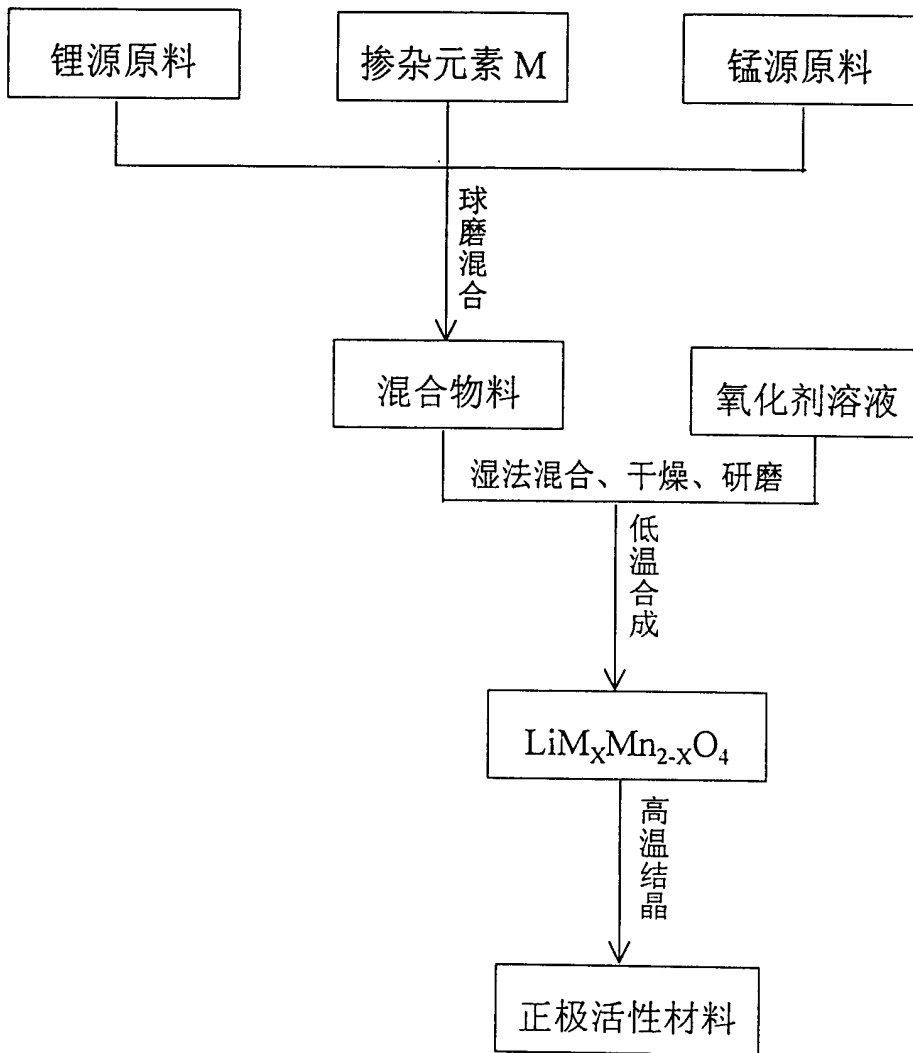


图 1

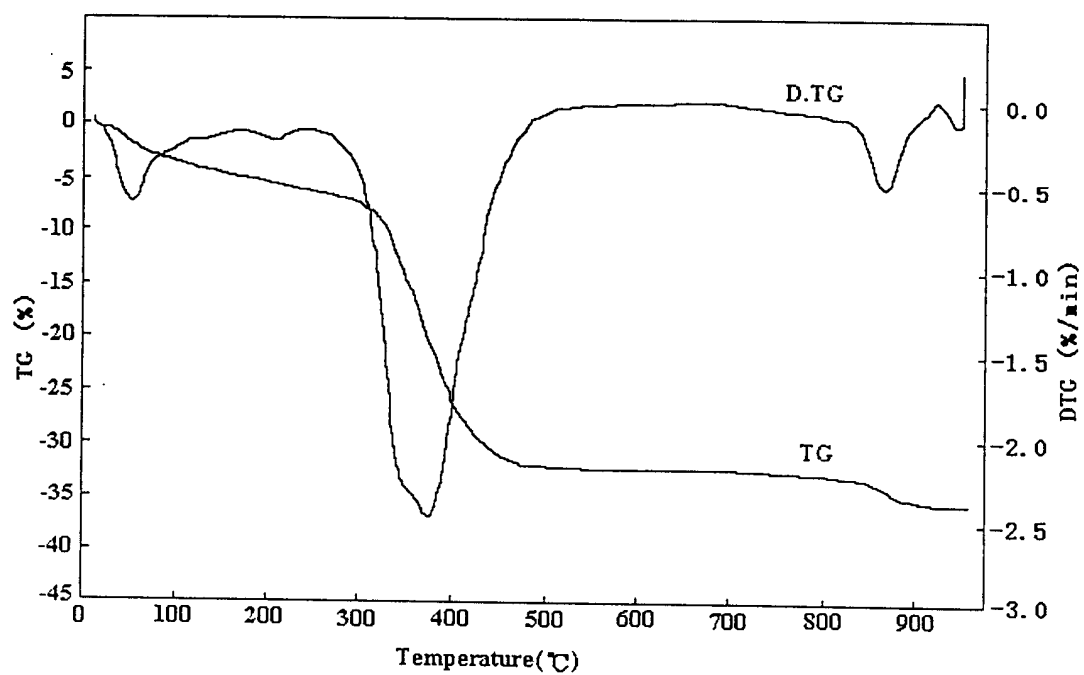


图 2