

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610020510.0

[51] Int. Cl.

*H01M 4/58 (2006.01)*

*H01M 4/04 (2006.01)*

*C01G 45/12 (2006.01)*

*C01D 15/00 (2006.01)*

*B22F 9/00 (2006.01)*

*B22F 1/02 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年9月19日

[11] 公开号 CN 101038965A

[51] Int. Cl. (续)

*H01M 10/36 (2006.01)*

*H01M 10/40 (2006.01)*

[22] 申请日 2006.3.14

[21] 申请号 200610020510.0

[71] 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道  
比克工业园

[72] 发明人 方送生

[74] 专利代理机构 深圳创友专利商标代理有限公司

代理人 彭家恩

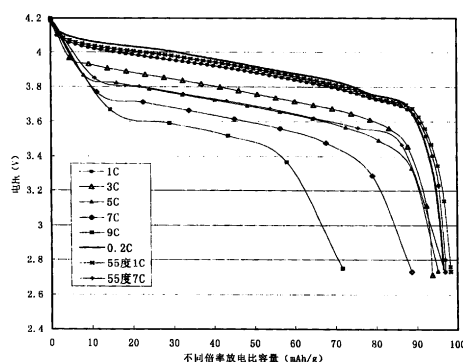
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 4 页

## [54] 发明名称

改性尖晶石锰酸锂材料、制备方法及锂二次电池

## [57] 摘要

本发明公开一种用于锂二次电池正极材料的改性尖晶石锰酸锂材料，所述锰酸锂为掺杂有其他金属元素 X 的掺杂锰酸锂  $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ ，其中，X 为铬、镓、铝、镁、钛、铜、锌中的至少一种， $0.97 \leq a \leq 1.07$ ， $0 < b \leq 0.1$ ；并且，所述掺杂锰酸锂  $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$  的表面还具有一包覆层，所述包覆层包括硼锂复合氧化物、钴锂复合氧化物、钒锂复合氧化物或碳层中的至少一种。本发明还公开了上述材料的制备方法以及以该材料为正极材料的锂二次电池。本发明提供的改性尖晶石锰酸锂材料在常温及高温环境下都具有较好的高倍率深度放电性能，同时材料的制备方法简单易于控制和操作，生产成本低，易于工业化。



1、一种用于锂二次电池正极材料的改性尖晶石锰酸锂材料，其特征在于：所述锰酸锂为掺杂有其他金属元素 X 的掺杂锰酸锂  $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$ ，其中，X 为铬、镓、铝、镁、钛、铜、锌中的至少一种， $0.97 \leq a \leq 1.07$ ， $0 < b \leq 0.1$ ；并且，所述掺杂锰酸锂  $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_4$  的表面还具有有一包覆层，所述包覆层包括硼锂复合氧化物、钴锂复合氧化物、钒锂复合氧化物或碳中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池正极材料的改性尖晶石锰酸锂材料，其特征在于：所述包覆层与掺杂锰酸锂的摩尔比为大于 0，小于或等于 0.01。

3、权利要求 1 所述的用于锂二次电池正极材料的改性尖晶石锰酸锂材料的制备方法，其特征在于：所述方法包括步骤：

(1) 将锂源化合物进行球磨；

(2) 按化学计量比，将步骤 (1) 得到的球磨后的锂源化合物与电解二氧化锰、X 元素的源化合物进行混磨；

(3) 在  $450 \sim 600^\circ\text{C}$  温度下煅烧步骤 (2) 制得的混合物，之后再于  $750 \sim 900^\circ\text{C}$  温度下烧结；

(4) 研磨、过筛步骤 (3) 的产物，制得材料初步产物；

(5) 将锂源化合物与硼、钴或钒的氧化物/氢氧化物/盐溶解于极性有机溶剂中，或者将极性的碳元素源材料溶解于极性有机溶剂中，制得包覆溶液，并用包覆溶液对步骤 (4) 制得的初步产物进行表面处理；

(6) 将步骤 (5) 得到的产物于  $80 \sim 150^\circ\text{C}$  烘干、研磨、过筛，之后于  $550 \sim 750^\circ\text{C}$  烧结。

4、根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于：所述锂源化合物包括锂盐、锂的氢氧化物或氧化物，所述锂盐包括碳酸锂、硝酸锂、草酸锂中的至少一种，所述X元素的源化合物包括X元素的氢氧化物、氧化物或盐。

5、根据权利要求3或4所述的制备方法，其特征在于：所述步骤（1）球磨是指以氧化锆球为介质，球磨时间为1~2小时；所述步骤（2）混磨是指以氧化锆球为介质，时间为2~6小时。

6、根据权利要求3或4所述的制备方法，其特征在于：所述步骤（3）中，在450~600℃温度下煅烧时间为4~8小时，在750~900℃温度下烧结时间为6~14小时；所述步骤（6）中，在80~150℃烘干时间为8~20小时，在550~750℃烧结时间为5~10小时。

7、根据权利要求3或4所述的制备方法，其特征在于：所述步骤（5）中，用包覆溶液对初步产物进行表面处理是指，在不断搅拌的情况下，将初步产物加入包覆溶液中，且边搅拌边加热。

8、根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于：所述步骤（5）中，所述极性有机溶剂为醇或酮，所述极性的碳源材料为聚乙烯醇。

9、根据权利要求8所述的制备方法，其特征在于：所述醇或酮为甲醇、乙醇或丙酮中的一种。

10、一种以权利要求1所述的改性尖晶石锰酸锂材料作为正极材料的锂二次电池。

## 改性尖晶石锰酸锂材料、制备方法及其二次电池

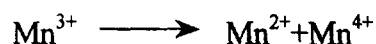
### 技术领域

本发明涉及电化学领域，特别是涉及一种用于锂二次电池正极材料的改性尖晶石锰酸锂材料、该材料的制备方法以及以该材料为正极物质的锂二次电池。

### 背景技术

尽管 LiCoO<sub>2</sub>/C 系锂离子电池已在移动通讯、手提电脑及摄录相机等便携式电器上得到应用，但钴资源的匮乏及其昂贵的价格限制了该电池体系在固定调峰电源及电动车等动力电源方面的推广。然而 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C 体系则具有价格上的绝对优势，此外其高安全性、高电压、低污染等特性更赢得了人们的普遍看好。但 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料在高温下 (55℃) 循环或贮存过程中存在严重的不可逆容量衰减及在深度充放电时容量衰减非常快等问题，这已成为 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C 体系能否大规模工业化、大型化应用，特别是在大电流充放电电池上应用的关键。

影响 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 循环性能的原因主要有以下几点：一是在充放电及储存过程中，电解液在高压区与 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的相容性不好，易在 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面发生分解；二是在循环过程中，LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中的 Mn<sup>3+</sup> 发生如下歧化反应：



生成的 Mn<sup>2+</sup> 会溶解到电解液中，从而造成活性物质的损失和晶体结构的破坏；

三是在深度放电的情况下会发生 J-T 畸变，部分晶体结构由立方相转变为能量更低、结构更稳定的四方相，失去原有的电化学活性，而且由于晶格常数的不匹配会造成正极材料表面的断裂和粉化。

对此人们提出了许多的办法来解决它。如中国专利申请 CN200410044225.3 提出掺杂铝、镍或铬来抑制 J-T 畸变，从而，改善其循环性能；中国专利申请 CN200410027362.6 提出在锰酸锂表面包覆一层过渡金属氧化物膜来抑制  $Mn^{3+}$  溶解，从而改善其循环性能。但实验发现，这些方法在常温低倍率充放电时循环性能有所提高，但在深度充放电特别是在高温 55℃ 环境下深度充放电时容量衰减严重的现象未得到很好地抑制。

## 发明内容

本发明目的之一在于，针对以上技术的不足，提供一种改性尖晶石锰酸锂材料，可以在其作为含非水电解质的锂二次电池的正极材料时，具有较好常温及高温下深度放电时的性能。

本发明的另一目的在于，提供上述改性尖晶石锰酸锂材料的制备方法。

本发明的目的还在于，提供一种使用上述改性尖晶石锰酸锂作为正极材料的非水锂二次电池。

为实现上述目的，本发明采取以下技术方案：

本发明公开了一种用于锂二次电池正极材料的改性尖晶石锰酸锂材料，所述锰酸锂为掺杂有其他金属元素 X 的掺杂锰酸锂  $Li_aMn_{2-b}X_bO_4$ ，其中，X 为铬、镓、铝、镁、钛、铜、锌中的至少一种， $0.97 \leq a \leq 1.07$ ， $0 < b \leq 0.1$ ；并且，所述掺杂锰酸锂  $Li_aMn_{2-b}X_bO_4$  的表面还具有有一包覆层，所述包覆层包括硼锂复合氧化物、钴锂复合氧化物、钒锂复合氧化物或碳层中的至少一种。

所述包覆层与掺杂锰酸锂的摩尔比为大于0，小于或等于0.01。

本发明还公开了上述用于锂二次电池正极材料的改性尖晶石锰酸锂材料的制备方法，所述方法包括步骤：

(1) 将锂源化合物进行球磨；

(2) 按化学计量比，将步骤(1)得到的球磨后的锂源化合物与电解二氧化锰、X元素的源化合物进行混磨；

(3) 在450~600℃温度下煅烧步骤(2)制得的混合物，之后再于750~900℃温度下烧结；

(4) 研磨、过筛步骤(3)的产物，制得材料初步产物；

(5) 将锂源化合物与硼、钴或钒的氧化物/氢氧化物/盐溶解于极性有机溶剂中，或者将极性的碳源材料溶解于极性有机溶剂中，制得包覆溶液，并用包覆溶液对步骤(4)制得的初步产物进行表面处理；

(6) 将步骤(5)得到的产物于80~150℃烘干、研磨、过筛，之后于550~750℃烧结。

所述锂源化合物包括锂盐、锂的氢氧化物或氧化物，所述锂盐包括碳酸锂、硝酸锂、草酸锂中的至少一种，所述X元素的源化合物包括X元素的氢氧化物、氧化物或盐。

所述步骤(1)球磨是指以氧化锆球为介质，球磨时间为1~2小时；所述步骤(2)混磨是指以氧化锆球为介质，时间为2~6小时。

所述步骤(3)中，在450~600℃温度下煅烧时间为4~8小时，在750~900℃温度下烧结时间为6~14小时；所述步骤(6)中，在80~150℃烘干时间为8~20小时，在550~750℃烧结时间为5~10小时。

所述步骤（5）中，用包覆溶液对初步产物进行表面处理是指，在不断搅拌的情况下，将初步产物加入包覆溶液中，且边搅拌边加热。

所述步骤（5）中，所述极性有机溶剂为醇或酮，优选甲醇、乙醇或丙酮中的一种，在本发明的一个具体实施方式中，所述极性的碳源材料优选为聚乙烯醇。

本发明还公开了以上述的改性尖晶石锰酸锂材料作为正极材料的锂二次电池。

由于采用了以上的方案，使本发明具备的有益效果在于：

（1）对尖晶石锰酸锂材料进行复合金属离子掺杂，有效地改善了材料在深度充放电循环时的结构稳定性。（2）通过对掺杂后的锂锰复合金属氧化物进行表面金属复合氧化物或碳层的包覆进一步提高了材料深度充放电时的容量保持率，改善了材料与电解液的相容性，从而，使其在高温（55℃）环境下的深度充放电容量保持率得到明显改善。常温 3C、5C、7C 充放的容量保持大部分为常温 1C 容量的 90%以上；循环 200 次的容量保持率在 85%以上，相当部分超过 90%。即使常温 9C 充放的容量保持也达常温 1C 容量的 70%以上，循环 200 次的容量保持率在 84%以上。在高温 55℃条件下，1C 及 7C 充放容量绝大部分达到常温 1C 充放容量的 85%以上，甚至超过 96%；该条件下循环 100 次后的容量保持率大部分也达到 85%以上。（3）材料的制备方法简单易于控制和操作，生产成本低，易于工业化。

#### 附图说明

图 1 是实施例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的 X 衍射图(XRD)；

图 2 是实施例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的各倍率放电曲线

图；

图 3 是实施例 1 制备的锂离子二次电池正极活性材料的充放电循环性能

图；

图 4 是对比例 1 正极活性材料的各倍率放电曲线图；

图 5 是对比例 1 正极活性材料的充放电循环性能图；

图 6 是对比例 2 正极活性材料的各倍率放电曲线图；

图 7 是对比例 2 正极活性材料的充放电循环性能图。

## 具体实施方式

下面通过具体的实施例并结合附图对本发明作进一步详细的描述。

### 实施例 1

称取  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  1Kg，并按质量比 1.5: 1（料重/球重）取氧化锆球加入球磨筒中球磨 2h 后烘干备用，按摩尔比 1: 1.96: 0.02: 0.02 分别称取  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ （已球磨）、电解二氧化锰（EMD）、二氧化钛（ $\text{TiO}_2$ ）及氧化铜（ $\text{CuO}$ ）放入球磨筒中，并加入 1 倍左右重的氧化锆球球磨 4h 后于  $500^\circ\text{C}$  焙烧 5h，接着在  $800^\circ\text{C}$  继续煅烧 10h，自然冷却至室温后取出研磨、过筛（300 目左右）得初步材料 A1。按摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3/\text{初步材料}=0.5\%$  称取  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{H}_3\text{BO}_3$  置于烧杯中，并加入约 20 倍质量倍数的甲醇溶解制得  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{BO}_3/\text{甲醇}$  的包覆溶液 B1。所加入甲醇的量一般依据节约原则并且保证  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的充分分散来确定。在不断搅拌的情况下（搅速约 300~500rpm），将所制得的初步材料 A1 加入包覆溶液 B1 中，边搅拌边加热约 4h 后置于烘箱中于  $150^\circ\text{C}$  烘 12h，将烘干后的粉末于  $600^\circ\text{C}$  焙烧 6h，自然冷却至室温后研磨、过筛



(300 目左右)后即可。

为了检测本实施例制备材料形态,取本实施例制备的材料进行XRD测试,结果如图1所示。由图1可知:材料掺杂及包覆前后的XRD谱峰几乎相同,为尖晶石结构。谱图中未出现任何新的杂峰,表明掺杂的金属离子存在于材料晶胞中,表面的包覆物 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 以无定形玻璃态存在。为检测本实施例制备材料的电化学性能,取本实施例制备的材料91份,导电剂5份,粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)4份及适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,涂覆在铝箔的双面制得正极片,正极片的附料面密度为 $38\text{mg}/\text{cm}^2$ ,按正常生产工艺组装成型号为423048A的电池,在新威电池测试仪上测试其充放电及倍率循环性能、高温充放电性能。其结构及电化学性能测试结果如附图2-3所示。由图2可知,材料在倍率放电时,锂离子脱嵌孔道很通畅(各倍率放电曲线的中间部分平行性很好),因而,材料具有很好的倍率及循环性能。如常温3C、5C、7C、9C充放的容量保持分别为常温1C容量的97.4%、98.1%、91.5%及73.9%,循环200次的容量保持率分别为93.5%、92.9%、92.1%和93.4%。高温 $55^\circ\text{C}$ 1C及7C充放容量分别为常温1C充放容量的97.8%及96.2%,该条件下循环100次后的容量保持率分别为88.9%及91.7%,该材料具有较好的高温深度放电性能。

#### 实施例2:

称取 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  1Kg,并按质量比1.5:1(料重/球重)取氧化锆球加入球磨筒中球磨2h后烘干备用,按摩尔比0.5:1.95:0.015:0.02分别称取 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (已球磨)、电解二氧化锰(EMD)、氧化铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )及硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )放入球磨筒中,并加入1倍左右重的氧化锆球球磨4h后于 $450^\circ\text{C}$ 煅烧8h,接着在

850℃继续烧结 8h，自然冷却至室温后取出研磨、过筛（约 300 目）得初步材料 A1。按摩尔比 C/初步材料=0.6%称取适量聚乙烯醇 PVA 置于烧杯中并加入约 20 倍的乙醇溶解制得 PVA 包覆溶液 B1，所加入乙醇的量同样依据节约原则并且保证 PVA 的充分分散来确定。在不断搅拌的情况下（搅速约 300~500rpm），将所制得的初步材料 A1 加入包覆溶液 B1 中，边搅拌边加热约 4h 后置于烘箱中于 120℃烘 16h，将烘干后的粉末于 620℃焙烧 6h，自然冷却至室温后研磨、过筛（约 300 目）后即可得到包覆有碳层的改性尖晶石锰酸锂。

以该材料为正极活性材料，按实施例 1 的方式组装成电池进行的电化学性能测试结果为：常温 3C、5C、7C、9C 充放的容量保持分别为常温 1C 容量的 92.6%、91.3%、90.5%及 71.4%，循环 200 次的容量保持率分别为 92.9%、90.1%、91.4%和 90.8%。高温 55℃ 1C 及 7C 充放容量分别为常温 1C 充放容量的 96.9%及 92.2%，该条件下循环 100 次后的容量保持率分别为 90.1%及 87.9%。

### 实施例 3

称取无水  $\text{LiNO}_3$  1Kg，并按质量比 1.5: 1（料重/球重）取氧化锆球加入球磨筒中球磨 2h 后烘干备用，按摩尔比 1.05: 1.94: 0.01: 0.04 分别称取  $\text{LiNO}_3$ （已球磨）、电解二氧化锰（EMD）、氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 及氢氧化镁 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 放入球磨筒中，并加入 1 倍左右重的氧化锆球球磨 4h 后于 600℃焙烧 4h，接着在 800℃继续煅烧 14h，自然冷却至室温后取出研磨、过筛（约 300 目）得初步材料 A1。按摩尔比碳酸锂：四氧化三钴：初步材料=3: 2: 100 称取碳酸锂、四氧化三钴置于烧杯中，并加入约 20 倍质量倍数的丙酮溶解制得

碳酸锂、四氧化三钴混合溶液 B1，所加入丙酮的量同样依据节约原则并且保证碳酸锂和四氧化三钴的充分分散来确定。在不断搅拌的情况下（搅速约 300~500rpm），将所制得的初步材料 A1 加入溶液 B1 中，边搅拌边加热约 4h 后置于烘箱中于 100℃烘 18h，将烘干后的粉末于 660℃焙烧 7h，自然冷却至室温后研磨、过筛后即可得到包覆有钴锂复合氧化物的改性尖晶石锰酸锂。

以该材料为正极活性材料，按实施例 1 的方式组装成电池进行的电化学生性能测试结果为：常温 3C、5C、7C、9C 充放的容量保持分别为常温 1C 容量的 93.5%、93.3%、90.7%及 76.7%，循环 200 次的容量保持率分别为 88.7%、87.1%、86.9%和 86.8%。高温 55℃ 1C 及 7C 充放容量分别为常温 1C 充放容量的 98.6%及 87.1%，该条件下循环 100 次后的容量保持率分别为 91.6%及 87.8%。

#### 实施例 4

称取无水  $\text{LiNO}_3$  1Kg，并按质量比 1.5: 1（料重/球重）取氧化锆球加入球磨筒中球磨 2h 后烘干备用，称取  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  1Kg，并按质量比 1.5: 1（料重/球重）取氧化锆球加入球磨筒中球磨 2h 后烘干备用，按摩尔比 0.8:0.24: 1.93: 0.02: 0.02: 0.03 分别称取  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （已球磨）、 $\text{LiNO}_3$ （已球磨）、电解二氧化锰（EMD）、氧化锌（ $\text{ZnO}$ ）、氢氧化镁（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）及氧化铜（ $\text{CuO}$ ）放入球磨筒中，并加入 1 倍左右重的氧化锆球球磨 4h 后于 560℃焙烧 7h，接着在 840℃继续煅烧 11h，自然冷却至室温后取出研磨、过筛得初步材料 A1。按摩尔比碳酸锂：五氧化二钒：初步材料=1: 1: 100 称取碳酸锂、五氧化二钒置于烧杯中，并加入约 20 倍的丙酮溶解制得碳酸锂、五氧化二钒混合

溶液 B1。在不断搅拌的情况下（搅速约 300~500rpm），将所制得的初步材料 A1 加入溶液 B1 中，边搅拌边加热约 4h 后置于烘箱中于 80℃烘 20h，将烘干后的粉末于 600℃焙烧 8h，自然冷却至室温后研磨、过筛后即可得到包覆有钒锂复合氧化物的改性尖晶石锰酸锂。

以该材料为正极活性材料，按实施例 1 的方式组装成电池进行的电化学性能测试结果为：常温 3C、5C、7C、9C 充放的容量保持分别为常温 1C 容量的 90.8%、90.3%、88.9%及 71.6%，循环 200 次的容量保持率分别为 90.7%、89.6%、85.2%和 84.3%。高温 55℃ 1C 及 7C 充放容量分别为常温 1C 充放容量的 88.2%及 80.9%，该条件下循环 100 次后的容量保持率分别为 87.6%及 81.5%。

#### 对比例 1

以未掺杂其他金属元素也未包覆的尖晶石锰酸锂材料为正极材料，以石墨为负极材料制作电池。具体如下：取上述未掺杂其他金属元素也未包覆的尖晶石锰酸锂材料 91 份，导电剂 5 份，粘结剂 PVDF 4 份及适量 NMP 制成浆料，涂覆在铝箔的双面制得正极片，正极片的附料面密度为 40mg/cm<sup>2</sup>，按正常生产工艺组装成型号为 423048A 的电池，在新威电池测试仪上测试其充放电及倍率循环性能、高温充放电性能。如图 4 是未掺杂其他金属元素也未包覆的尖晶石锰酸锂材料的各倍率放电曲线图，图 5 是未掺杂其他金属元素也未包覆的尖晶石锰酸锂材料的充放电循环性能图；

#### 对比例 2

以掺杂有其他金属元素但未包覆的尖晶石锰酸锂材料为正极材料，以石墨为负极材料制作电池。具体如下：取上述掺杂但未包覆的尖晶石锰酸锂材

料 91 份，导电剂 5 份，粘结剂 PVDF 4 份及适量 NMP 制成浆料，涂覆在铝箔的双面制得正极片，正极片的附料面密度为  $38\text{mg}/\text{cm}^2$ ，按正常生产工艺组装成型号为 423048A 的电池，在新威电池测试仪上测试其充放电及倍率循环性能、高温充放电性能。如图 6 是掺杂但未包覆的尖晶石锰酸锂材料的各倍率放电曲线图，图 7 是掺杂但未包覆的尖晶石锰酸锂材料的充放电循环性能图；

通过对比发现，本发明提供的掺杂其他金属元素并进行表面包覆的尖晶石锰酸锂材料在常温及高温环境下都具有较好的高倍率深度放电性能，同时材料的制备方法简单易于控制和操作，生产成本低，易于工业化。

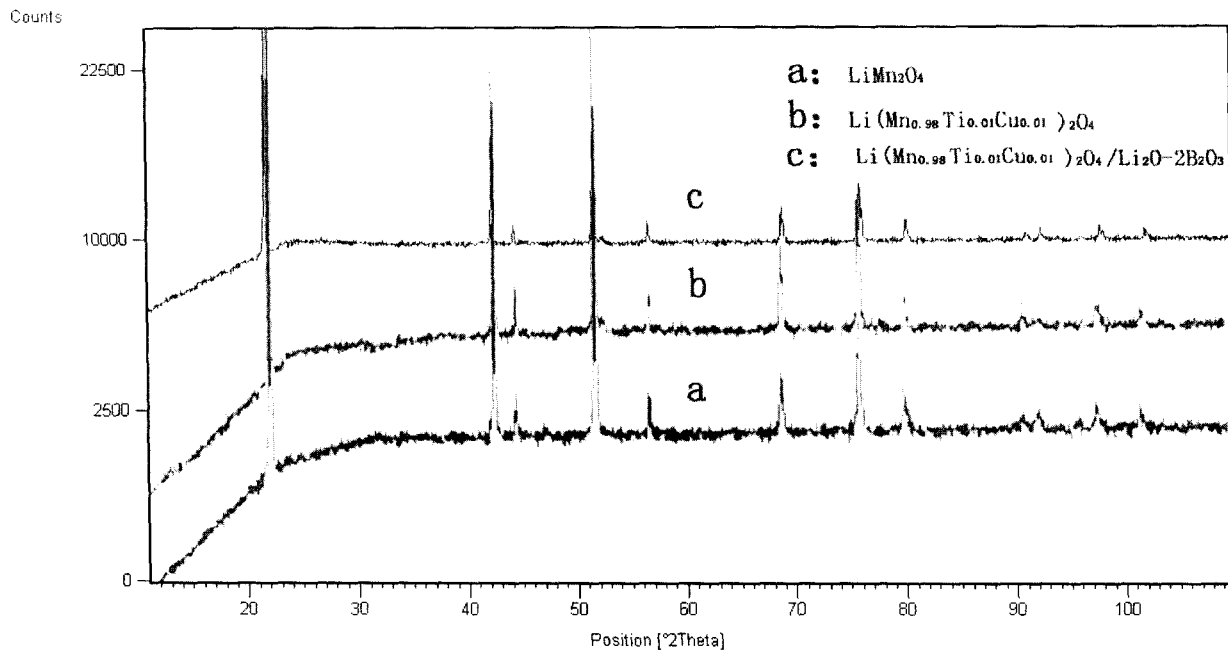


图 1

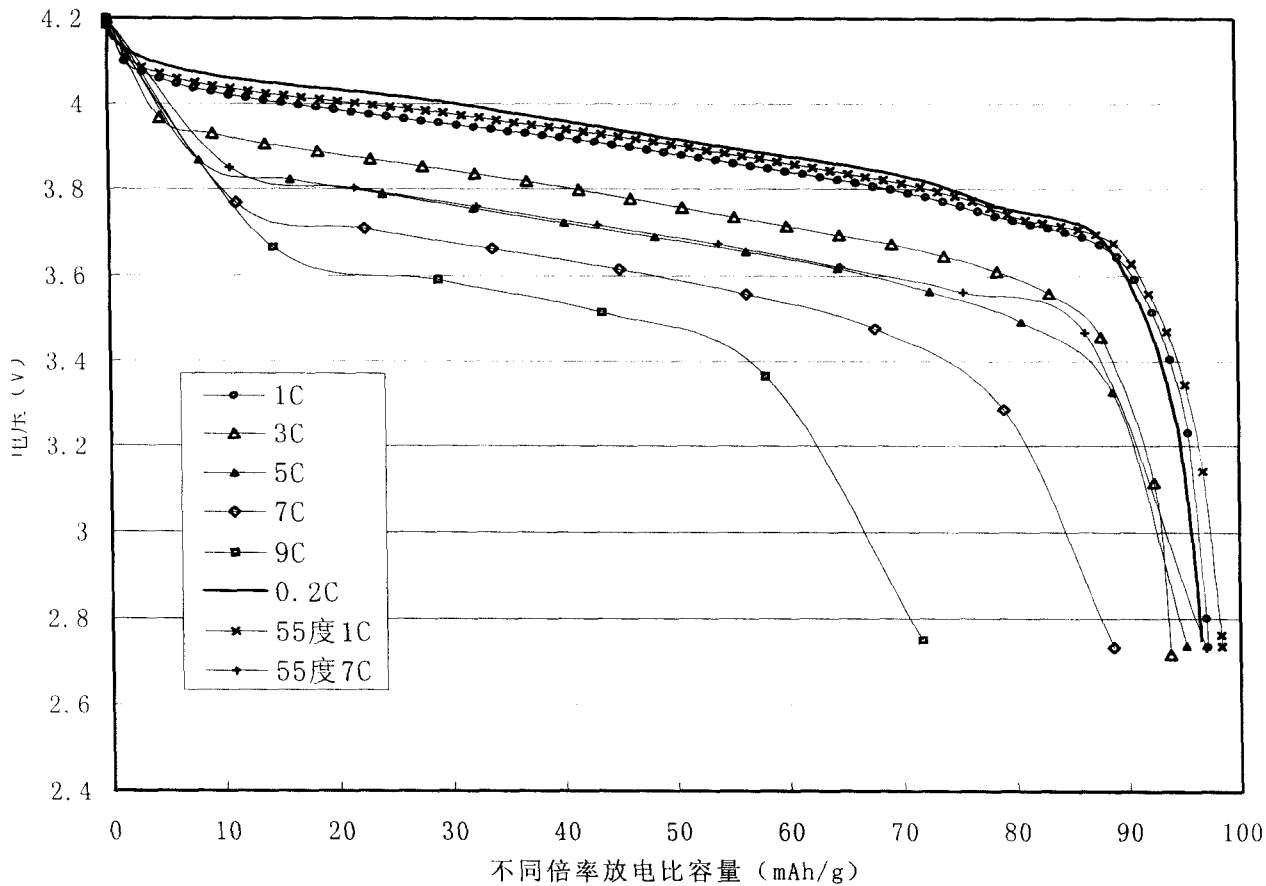


图 2

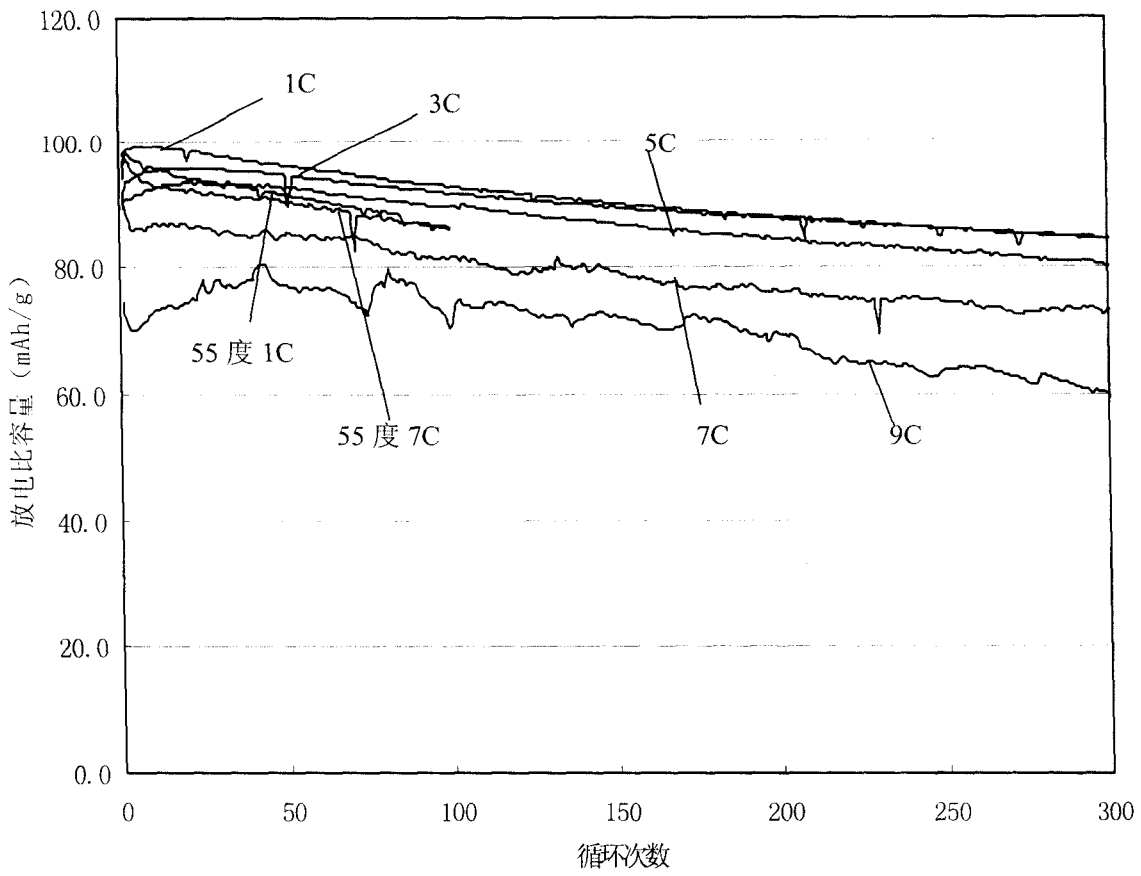


图 3

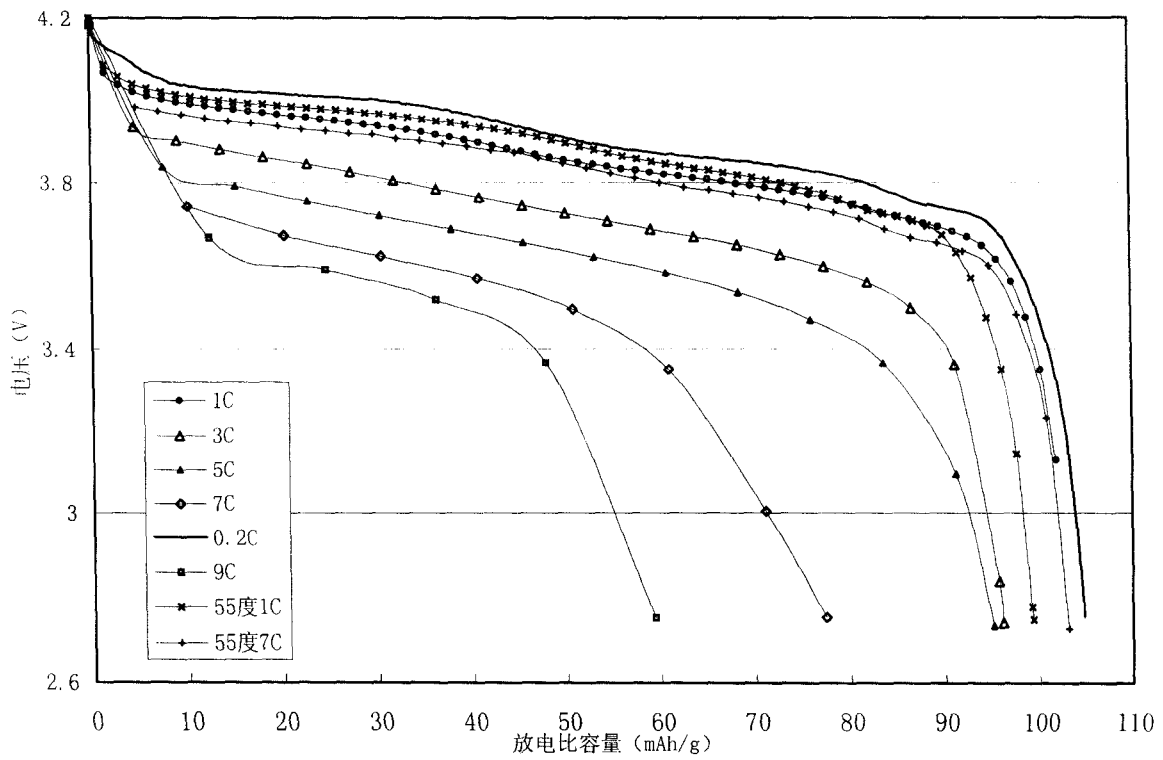


图 4

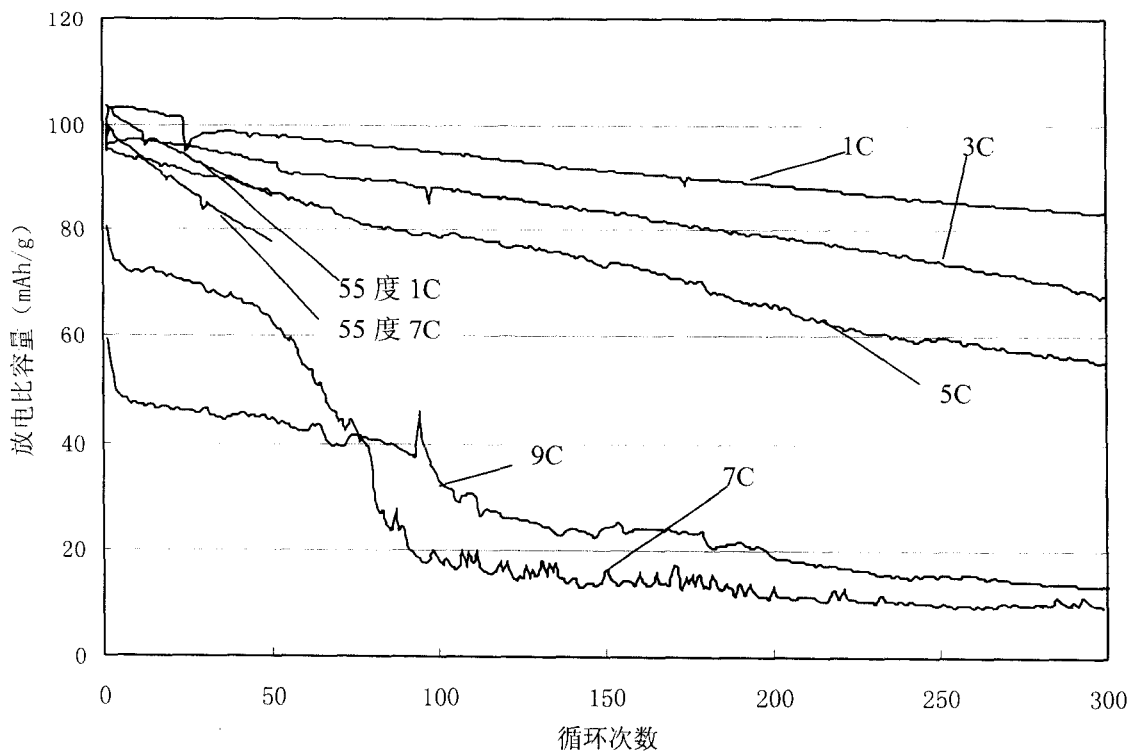


图 5

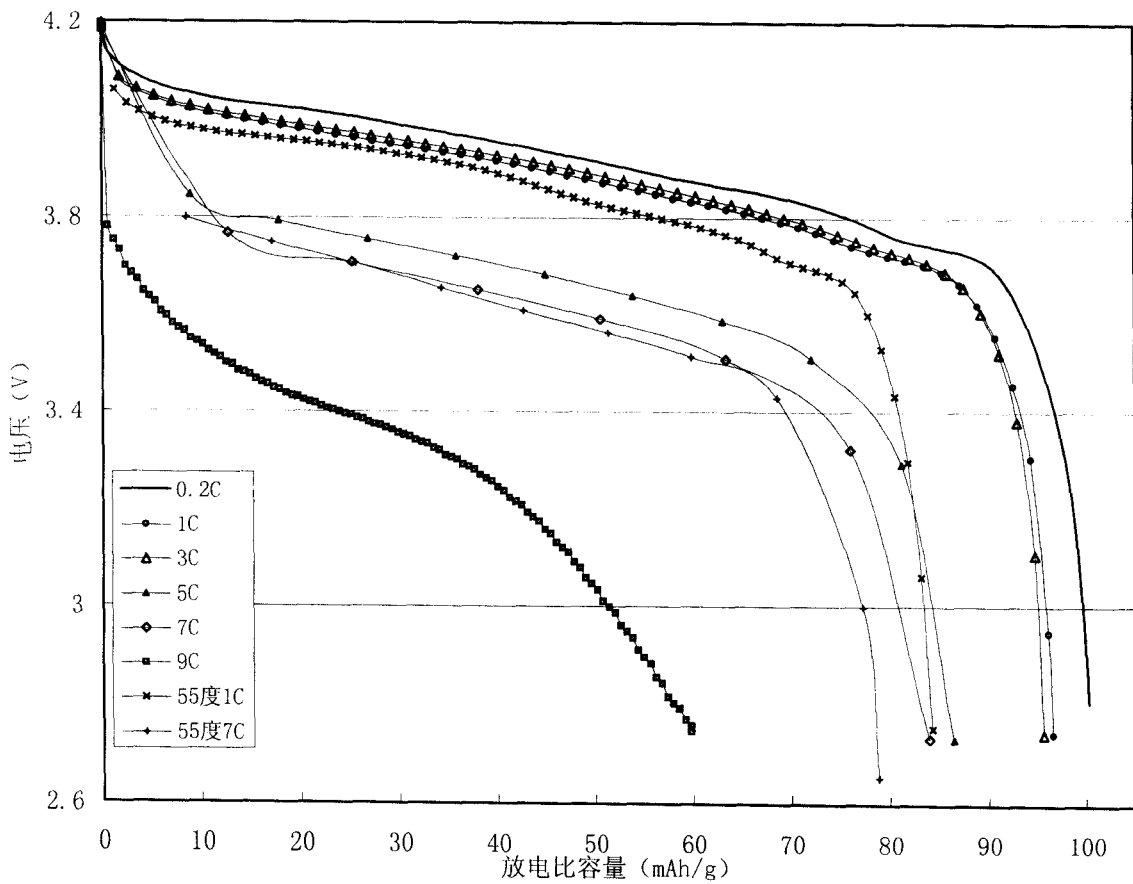


图 6



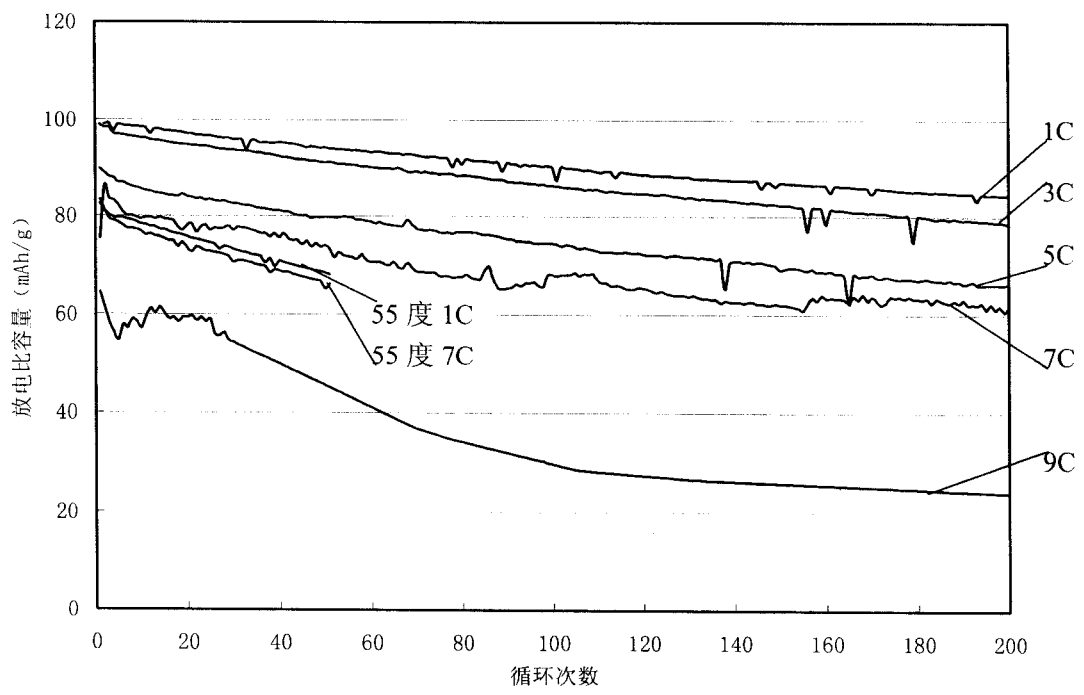


图 7