

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/50

H01M 4/48

H01M 4/04 H01M 10/36

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94117559.6

[45]授权公告日 2000年2月16日

[11]授权公告号 CN 1049529C

[22]申请日 1994.11.3 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 94117559.6

[73]专利权人 北京有色金属研究总院

地址 100088 北京市新街口外大街2号

[72]发明人 刘仁敏 吴国良 罗江山

王新波 董桑林

[56]参考文献

GB2221213A 1990. 1.31 C01C15/02

GB2245264A 1992. 1. 2 C01C45/02

审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 北京市第三专利代理事务所

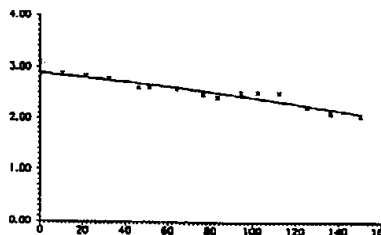
代理人 母宗绪

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 用于锂二次电池的阴极材料及制法

[57]摘要

本发明涉及用于锂二次电池的阴极材料及制法。本锂锰复合氧化物为 $X\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot Y\gamma$ 和/或 βMnO_2 , $X \geq 0.5Y$, $1 \leq X \leq 4$, 为尖晶石型的 LiMn_2O_4 与 γ 和/或 βMnO_2 的复合氧化物, X 射线衍射谱中 21° 、 19° 峰的 I/I_0 的比为 $1:1-1.7$, 57° 的峰相对强度为 $30 < I/I_0 < 70$ 。制法是将 MnO_2 和锂的化合物按 $\text{Li}:\text{Mn}$ 原子比 = $1:2.2-4.0$ 的比, 在流动的空气于 $200-400^\circ\text{C}$ 保温 $10-40$ 小时。该产物比容量高, 具有优良的循环性能。其制法工艺简单。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于锂二次电池的阴极活性材料锂锰复合氧化物, 其特征是, 该复合氧化物为 $X\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot Y\gamma$ 和/或 βMnO_2 , $X > 0.5Y$, $1 < X < 4$, 其结构为尖晶石型的 LiMn_2O_4 与 γ 和/或 βMnO_2 的复合氧化物, $\text{CuK}\alpha$ 入射的X射线衍射谱结构分析表明, 特征峰的 2θ : 19° 、 21° 、 29° 、 37° 、 57° ; 21° 、 19° 峰的相对强度(I/I_0)的比值为 $1:1-1.7$, $2\theta=57^\circ$ 的峰的相对强度为 $30 < I/I_0 < 70$ 。

2. 一种用于锂二次电池的阴极活性材料锂锰复合氧化物的制法, 其特征是, 用原料氢氧化锂、硝酸锂、草酸锂其中的一种锂的化合物与二氧化锰, 按 $\text{Li}:\text{Mn}$ 原子比= $1:2.2-4.0$ 的比, 充分混合, 再将混合物在流动的空气中, 于 $200-400^\circ\text{C}$ 保温 $10-40$ 小时进行合成, 形成产物 $X\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot Y\gamma$ 和/或 βMnO_2 , $X > 0.5Y$, $1 < X < 4$ 。

3. 根据权利要求2的锂锰复合氧化物的制法, 其特征是, 原料二氧化锰的粒度为 $0.2\mu\text{m}-73\mu\text{m}$, 氢氧化锂、硝酸锂、草酸锂其中的一种锂的化合物的粒度为 $0.5-70\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求2的锂锰复合氧化物的制法, 其特征是, 所说的二氧化锰为电解二氧化锰(EMD)、化学二氧化锰(CMD)其中一种。

5. 根据权利要求4的锂锰复合氧化物的制法, 其特征是, 在电解二氧化锰(EMD)中加入 $1-30\text{wt}\%$ 的双氧水, 于 $40-100^\circ\text{C}$ 进行蒸干处理。

6. 根据权利要求4的锂锰复合氧化物的制法, 其特征是, 将电解二氧化锰(EMD)在空气中于 $200-400^\circ\text{C}$ 预先进行热处理 $1-40$ 小时。

7. 一种应用权利要求1的锂锰复合氧化物作为阴极活性材料的锂二次电池。

说明书

用于锂二次电池的阴极材料及制法

本发明涉及电极材料及其制法，更确切地说是用于锂二次电池的阴极材料及其制法。

二氧化锰是一种廉价的材料，作为电池的活性阴极材料，广泛地用于锌锰电池、锂锰电池以及碱锰电池。但是，单一的二氧化锰在上述的电池中均没有充放电的可逆性，为了解决二氧化锰的可逆性，开发可充电的锂电池，一般均采用含锂的化合物对二氧化锰进行改性，用来改性的二氧化锰有电解二氧化锰(EMD)、化学二氧化锰(CMD)。在这二种二氧化锰中电解二氧化锰(EMD)价格低，比重较大，活性高，有利于与锂盐的反应。

日本专利文献特开平5-174822采用了氢氧化锂与二氧化锰混合，于250-400℃的温度下加热合成锂锰复合氧化物，合成时Li:Mn(摩尔比)为1:2.4-3.3，X射线峰值2θ角为19°、21°、33°、37°、42°、53°、66°，其中21°与19°峰的峰值强度比为 $I/I_0(21^\circ) : I/I_0(19^\circ) = 1 : 0.7-1 : 1.2$ 。该种材料采用氢氧化锂水溶液与电解二氧化锰(EMD)合成，或采用氢氧化铵中和锂盐得到的氢氧化锂与EMD合成，EMD的比表面积为30-100m²/g。所得到的锂锰复合氧化物用于扣式锂二次电池，(Φ16mm×0.4mm)，阴极成分为Li_xMnO_y100%，石墨Wt.5%。粘结剂：60%浓度的聚四氟乙烯Wt.2%，阳极为40%(原子百分数)的锂铝合金，电解液为1MLiClO₄在PC(碳酸丙烯酯):DME(乙二醇二甲醚)的溶液中。充放电范围为3.25V-2.0V。

T. Nohma等人(J. Power Sources 26, 389, 1989)，曾采用EMD与LiOH热合成锂锰复合氧化物，其生成物为Li₂MnO₃与γ/βMnO₂的复合氧化物，该复合氧化物的容量较低，只有120-140mAh/g，其中Li₂MnO₃是不可逆的。

本发明的目的是研制出一种新的具有高容量的锂锰复合氧化物，使其比容量大，放电容量高，50%深度循环次数大大增加的用于锂二次电池的阴极材料。

本发明的另一个目的就在于研究制备出上述用于锂二次电池阴极材料的锂锰复合氧化物的工艺方法，使其具有高比容量等优良性能。

本发明的一种用于锂二次电池的阴极活材料的锂锰复合氧化物，该复

合氧化物为 $X\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot Y\gamma$ 和/或 βMnO_2 , $X > 0.5Y$, $1 < X < 4$, 其结构为尖晶石型的 LiMn_2O_4 与 γ 和/或 βMnO_2 的复合氧化物, $\text{CuK}\alpha$ 入射的X射线衍射结构分析表明, 特征峰的 2θ : 19° 、 21° 、 29° 、 37° 、 57° ; 21° 、 19° 峰的相对强度(I/I_0)的比值为 $1:1-1.7$, $2\theta = 57^\circ$ 的峰相对强度为 $30 < I/I_0 < 70$ 。

本发明的具有高容量的锂锰复合物为尖晶石 LiMn_2O_4 与 γ 和/或 βMnO_2 的复合氧化物, $r\text{-MnO}_2$ 被 Li 稳定既保持有较高的容量又具有较好的锂离子嵌入和脱出的可逆性。

一种用于锂二次电池的阴极活性材料锂锰复合氧化物的制法为用原料氢氧化锂、硝酸锂、草酸锂其中的一种锂的化合物与二氧化锰, 按 $\text{Li}:\text{Mn}$ 原子比= $1:2.2-4.0$ 的比, 充分混合, 再将混合物在流动的空气中于 $200-400^\circ\text{C}$ 保温 $10-40$ 小时进行合成, 形成产物 $X\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot Y\gamma$ 和/或 βMnO_2 , $X > 0.5Y$, $1 < X < 4$ 。

为了使原料二氧化锰和锂的化合物能充分地混合均匀, 原料二氧化锰的粒度以 $0.2-73\mu\text{m}$ 为好, 又以 $0.2-35\mu\text{m}$ 为更好, 氢氧化锂、硝酸锂、草酸锂其中的一种锂的化合物的粒度以 $0.5-70\mu\text{m}$ 为宜, 又以 $1-10\mu\text{m}$ 为更佳。所说的二氧化锰为电解二氧化锰(EMD), 化学二氧化锰(CMD)其中的一种, 以电解二氧化锰(EMD)为佳。二氧化锰的晶型结构有 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 。

由于电解二氧化锰中含有低价的三价锰和二价锰成分, 在电解二氧化锰中加入 $1-30\%$ 重量百分数的双氧水, 于 $40-100^\circ\text{C}$ 进行蒸干处理或将电解二氧化锰在空气中于 $200-400^\circ\text{C}$ 预先进行热处理 $1-40$ 小时, $1-10$ 小时为宜。

进行合成时温度对产物成分有一定的影响, 当温度 t 为 $200^\circ\text{C} < t < 250^\circ\text{C}$ 时, 反应产物主要为 LiMn_2O_4 与 $\gamma\text{-MnO}_2$, 当合成温度高于 250°C 时或 MnO_2 原料经过双氧水或经在空气中热处理后, 反应产物主要为 LiMn_2O_4 与 γ 和/或 βMnO_2 的复合物。反应产物的x射线谱图中无 LiOH 的衍射峰, 生成物的x射线衍射谱与原料及尖晶石 LiMn_2O_4 x射线衍射谱数据比较如下:

表1 生成物的X射线衍射谱与原料及尖晶石 LiMn_2O_4 的X射线衍射谱的数据比较

物料	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$
LiOH	33/100	20/45	36/20		
Li_2O	34/100	56/40	67/20		
$\beta\text{-MnO}_2$	29/100	37/55	57/55		
$\gamma\text{-MnO}_2$	37/100	57/96	43/65		
LiMn_2O_4	19/100	36/38	44/33		
生成物	37/100	19/51	29/67	57/54	21/42

本发明的生成物结构中， 2θ 为 21° 、 19° 峰的相对强度(I/I_0)的比值为1:1-1.7， $2\theta=57^\circ$ 的峰相对强度值为30-70。

本发明的具有高容量及优良循环性能的锂锰复合氧化物，可作为二次电池的阴极活性材料，例如用于可充电锂电池和锂离子电池的阴极活性材料，而制成二次电池。当采用本发明的锂锰复合氧化物作为锂二次电池活性阴极材料时，制成电极薄膜，电极的组成为75-90%的本发明的锂锰复合氧化物阴极活性材料，5-15%的导电剂乙炔黑或石墨，5-10%的粘结剂聚四氟乙烯乳液，采用轧制法制成电极片(扣式电池电极)或制成电极带(筒式电池电极)；电池的阳极分别为金属锂或锂合金或碳素材料(可充许锂离子嵌入或脱出)。电解质为本领域所属普通技术人员均知的电解质。为锂盐在下列一种或二种或多种有机溶剂中的混合非水溶液，有机溶剂为碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、乙二醇二甲醚(DME)及碳酸二乙酯(DEC)。例如电解质为1M的 LiClO_4 在碳酸丙烯酯(PC)和乙二醇二甲醚(DME)的混合溶剂中溶解的非水导电电解质或1M LiClO_4 在PC和碳酸乙烯酯(EC)和DME中溶解的非水导电电解质。阴极与阳极之间采用多孔隔膜隔离，防止电子导电，隔膜为2400聚丙烯微孔隔膜。

本发明的锂锰复合氧化物阴极活性材料的性能测试采用玻璃密闭的平板电极电池。上述的本发明的锂锰复合氧化物作为阴极活性材料的锂二次电池。

本发明的用于锂二次电池的阴极活性材料的锂锰复合氧化物 $\text{XLiMn}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\gamma$ 和/或 βMnO_2 ， $X > 0.5\gamma$ ， $1 < X < 4$ 具有的优点在于：

1. 它的比容量可高达150-190mAh/g，又具有优良的循环性能，提高了充放电循环过程的容量保持率，50%容量深度循环可达400-600次。

2. 本发明的复合氧化物锂二次电池阴极活性材料可用于非水有机电解质扣式锂二次电池和筒式锂二次电池以及以碳为阳极的锂离子的电池上，例如扣式2025型电池上，即 $\Phi 16 \times 1.1\text{mm}$ ，电极容量可达75mAh，4mAh放电循环可达400次以上，1mAh放电循环可达3000次，用于扣式2016型电池，即 $\Phi 16 \times 0.4\text{mm}$ 电极容量可达40mAh，AA型筒式电池容量可达690mAh，可循环100次。

本发明的工艺方法的优点就在于工艺简单，易于操作，其原料电解二氧化锰经双氧水处理或经热处理后可使充放电循环过程的容量保持率提高15%。

图1 实施例1中电池的循环寿命。50%深度循环，横坐标为循环次数，次；纵坐标为放电终止电压，V。

图2 实施例2用经双氧水处理后的二氧化锰合成的锂锰复合氧化物对循环寿命的影响。

100%DOD循环，横坐标循环次数，次；纵坐标为放电容量，mAh/g。

a 原料 MnO_2 经双氧水处理。

b 原料 MnO_2 未经双氧水处理。

图3 实施例3电池的循环寿命。

50%DOD循环，横坐标循环次数，次；纵坐标为放电终止电压，V。

a 原料 MnO_2 经热处理。

b 原料 MnO_2 未经热处理。

图4 实施例4 AA型锂二次电池的充放电循环。

50%DOD循环，横坐标循环次数，次；纵坐标为放电终止电压，V。

图5(a) 实施例5扣式电池循环寿命。

以1mAh深度放电 $i_d=2i_c=1.8\text{mA}$ 。

$V_c=3.5\sim 4.0\text{V}$ ，横坐标为循环次数，次；纵坐标为电池工作电压，V。

图5(b) 实施例5扣式电池循环寿命。

以4mAh深度放电 $i_d=2i_c=1.8\text{mA}$ 。

$V_c=3.5\sim 4.0\text{V}$ ，横坐标为循环次数，次；纵坐标为电池工作电压，V。

图6 实例6AA型锂离子电池的充放电循环。

50%DOD循环，横坐标循环次数，次；纵坐标为放电终止电压，V。

图7 本发明的锂锰复合氧化物的X射线衍射谱图。

横坐标为 2θ ，纵坐标为计数(CPS)，X射线衍射采用Cu靶，40KV，50mA

电流，扫描速率为6度/分，扫描范围 $2\theta : 10-110^\circ$ 。

以下用非限定性实施例更具体更详细地来描述本发明，将有助于对本发明及其优点的理解，本发明的保护范围不受这些实施例的限定，本发明的保护范围由权利要求书来决定。

实施例1

本实施例中的一种用于锂二次电池的阴极活性材料锂锰复合氧化物为 $X\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot Y\text{r-MnO}_2$ ， $X=3$ $y=1$ ，特征峰的 $2\theta : 19^\circ$ 、 21° 、 29° 、 37° 、 57° 、 21° 、 19° 峰的相对强度(I/I₀)的比值为1:1.1， 57° 的峰相对强度I/I₀为44。

X射线衍射谱的数据为：

$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$
37/100	19/69	21/63	57/44	29/38

将无水LiOH与电解二氧化锰(EMD)，按Li:Mn原子比=1:2.3的比充分混合，再将该混合物置于氧化铝坩埚(或瓷坩埚)内，在流动的空气中，于坩埚炉内加热至料层温度至 250°C ，在 250°C 的温度下，保温30小时。所得产物作为锂二次电池阴极活性物质与导电剂乙炔黑及粘结剂聚四氟乙烯乳液混合，三者的比例(wt%)为75:15:10。在双辊轧机上轧制成0.18mm的薄膜，并裁出 $1.5-1.0\text{cm}^2$ 的阴极片，与不锈钢网复合在一起，后者作为集电极。将按上述方法制成的阴极与金属锂阳极及隔膜组成电池，加入电解质。电解液的组成为 1M LiClO_4 溶于PC:DME(体积比1:1)有机溶剂中的非水溶液。该测试电池以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度放电， $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电，首次放电容量8.6mAh，该产物的锂锰复合氧化物活性物质的比容量为 $171\text{mAh}/\text{g}$ ，充放电电压范围为 $4.0-2.0\text{V}$ ，10次循环容量保持率为82%，该电池采用50%深度循环，循环150次，电压至下限 2.0V 。见图1电池的循环寿命曲线。循环后的阴极用X射线分析活性物质的结构，其三个最强峰的衍射角及面间距d值如下：见表2

表2 三个最强峰的衍射角及面间距d值的数据

	循环前			循环后		
2θ	18.54	21.4	37.36	19.04	21.4	37.04
d	4.782	4.149	2.405	4.675	4.148	2.425

可见循环后三个主峰的位置基本不变， 19° 的峰略有减弱，说明该种活性阴极材料的结构是稳定的。

实施例2

本实施例中的一种用于锂二次电池的阴极活性材料的锂锰复合氧化物为 $X\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot Y(\beta\text{MnO}_2\text{-和}\gamma\text{-MnO}_2)$ ，X为1，Y为1，特征峰 2θ ： 19° 、 21° 、 29° 、 37° 、 57° 、 21° 、 19° 峰的相对强度 (I/I_0) 的比值为1:1.2， 57° 的峰相对强度 (I/I_0) 为54。

X射线衍射谱的数据为：

$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$
37/100	19/51	29/67	57/54	21/42

合成的方法基本同实施例1，唯不同的是将电解二氧化锰在使用前用双氧水处理，将浓度 (wt%) 10% 的双氧水70毫升加入到42克 MnO_2 中搅拌均匀后，于 75°C 烘干备用。

将无水 LiOH 与电解二氧化锰 (EMD)，按 $\text{Li}:\text{Mn}$ 原子比 = 1:3.0 的比充分混合，于 300°C 温度，保温40小时。二氧化锰粒度为小于 $35\mu\text{m}$ ， LiOH 粒度为小于 $30\mu\text{m}$ ，所得产物按实施例1的方法制成阴极片并组装成试验电池测试其性能。采用双氧水处理 MnO_2 ，使产物的循环性能改善，比容量为 182mAh/g 。电解液同实施例1，电池按 100% 深度循环，放电电流密度为 1mA/cm^2 ，充电电流为 0.5mA/cm^2 ，见图2用经双氧水处理后的二氧化锰合成的锂锰复合氧化物对循环寿命的影响。可见EMD经 H_2O_2 处理后合成的锂锰复合氧化物有更好的循环性能。

实施例3

本实施例中的一种用于锂二次电池的阴极活性材料的锂锰复合氧化物为 $X\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot Y(\beta\text{MnO}_2\text{和}\gamma\text{-MnO}_2)$ ，X为1，Y为2，特征峰 2θ ： 19° 、 21° 、 29° 、 37° 、 57° 、 21° 、 19° 峰的相对强度 (I/I_0) 的比值为 1:1.7， 57° 的峰相对强度 I/I_0 为69。

X射线衍射谱的数据为：

$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$	$2\theta / I/I_0$
37/100	29/74	19/38	57/69	43/40	21/23

合成的方法基本同实施例1，唯不同的是将电解二氧化锰在空气中于 370°C 预先进行热处理2小时。

将无水LiOH与经预先热 处理过的电解二氧化锰 (EMD), 按Li : Mn (原子比)=1 : 4的比充分混合, 于370℃温度, 保温25小时。MnO₂的粒度<73 μm, LiOH的粒度<70 μm, 所得产物的容量为150mAh/g。循环次数可达600次。合成产物按实施例1的方法装成电池, 测试其性能, 循环按50%深度充放电, 电解液及充放电电流密度同实施例1, 见图3经热处理后的二氧化锰合成的锂锰复合氧化物对循环寿命的影响, 可见电解二氧化锰经热处理后合成的锂锰复合氧化物有更好的循环性能。

实施例4

将实施例1所得产物, 按其电极配比轧制成0.4mm电极片, 作为阴极, 以含锂合金作为阳极, 以2400型聚丙烯微孔薄膜作为隔膜, 以PC : EC : DME (体积比1 : 1 : 2) 为溶剂的1MLiClO₄非水溶液作为电解液。组装成AA型实际电池, 测试其容量及充放电循环。放电电流为60mA, 充电电流30mA, 以50%的深度充放电循环, 测试结果: 初始容量690mAh。见图4, 为AA型锂二次电池的充放电循环曲线。

实施例5

将实施例3合成的产物加10%的导电剂和 5%的粘结剂, 其余为产物。制成Φ16×1.1mm的电极片作为阴极, 以锂为阳极, 电解液为1MLiClO₄/PC-DME, 组装成扣式电池, 以4mAh充放电, 电流密度1mA, 循环次数超过450次, 以1mAh充放电循环次数超过2500次。见图5(a) 2025型扣式电池的循环寿命。

实施例6

将实施例1合成的产物按实施例1的方法制成带状电极, 以含锂碳素材料为阳极, 以1MLiClO₄的PC : EC : DME (体积比1 : 1 : 2) 溶液作为电解液, 组装成AA型锂离子电池, 容量为400mAh, 见图6AA型锂离子电池的充放电循环曲线。

说明书附图

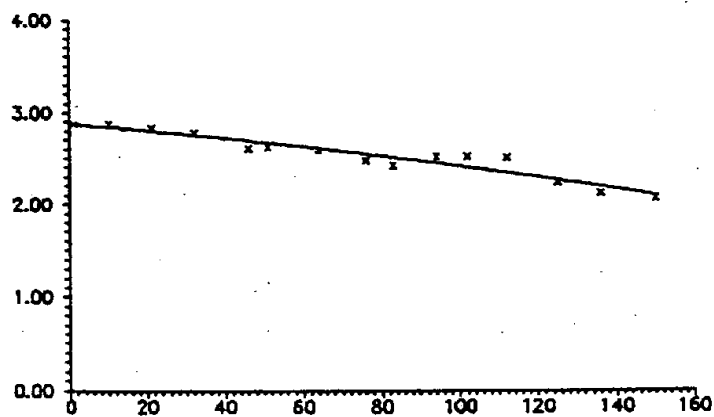


图 1

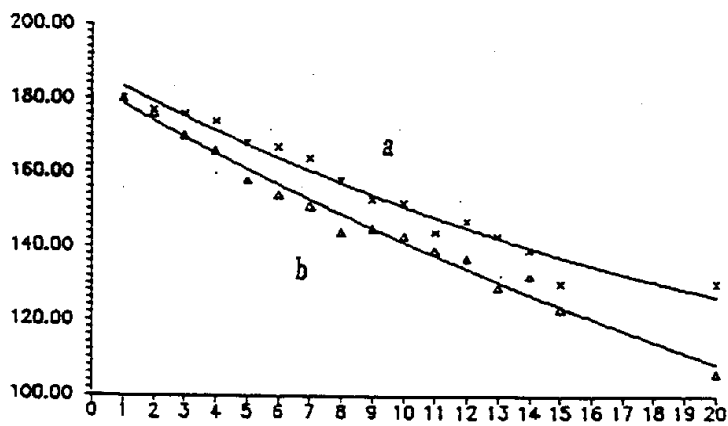


图 2

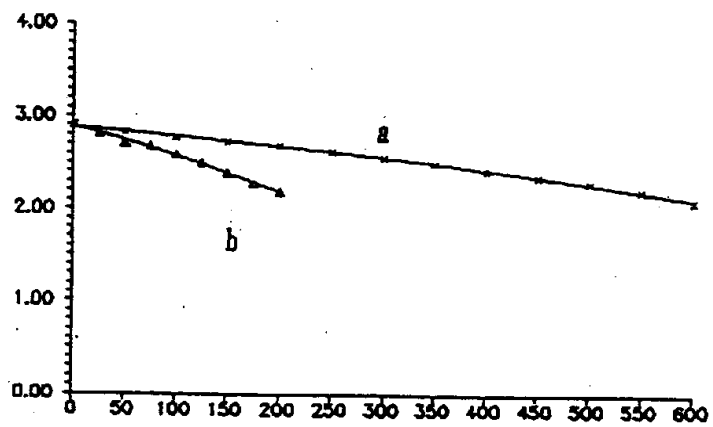


图 3

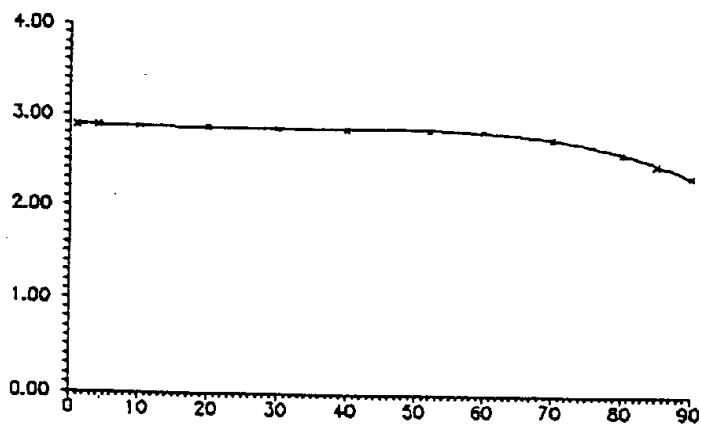


图 4

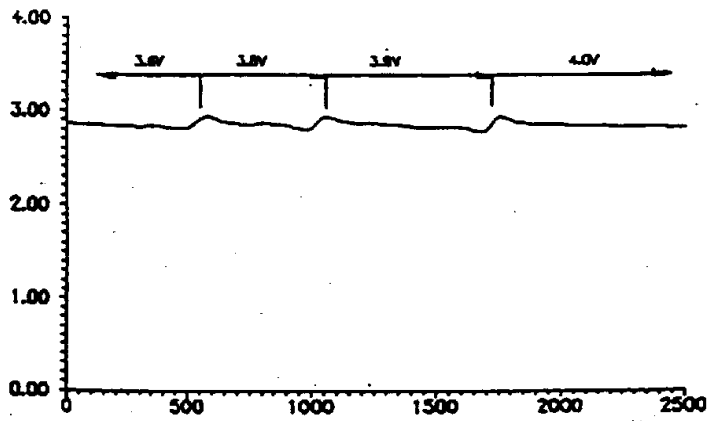


图 5 (a)

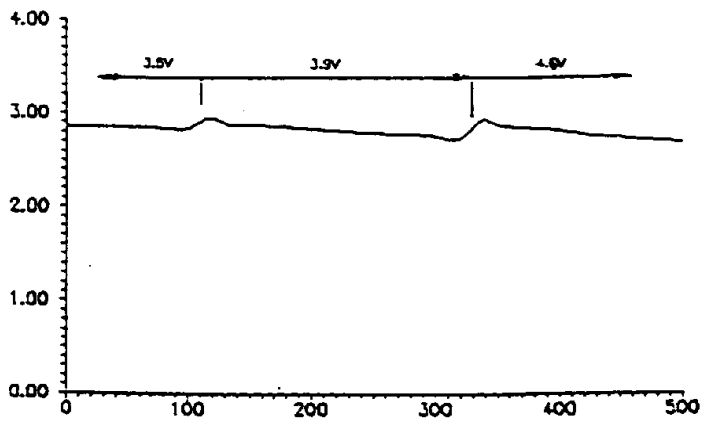


图 5 (b)

