

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410065723.6

[51] Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

C01D 15/00 (2006.01)

C01G 1/02 (2006.01)

C01G 45/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年5月17日

[11] 公开号 CN 1773749A

[22] 申请日 2004.11.11

[21] 申请号 200410065723.6

[71] 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市金寨路96号

[72] 发明人 周复 赵雪梅 郑化桂 沈涛

季明荣 张祖德 唐琛明 王新威

[74] 专利代理机构 合肥华信专利商标事务所

代理人 余成俊

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称

一种 Sc(III) 掺杂的尖晶石型锰酸锂电池正极材料的制备方法

[57] 摘要

本发明 Sc(III) 掺杂的尖晶石型锰酸锂电池正极材料的制备方法, 特征是以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MnO_2 为初始物料, 按 $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 物质量比, $x = 0.01 - 0.2$, 掺入 Sc_2O_3 , 研磨后 $450 - 500^\circ\text{C}$ 灼烧 3 - 6 小时, 再研磨后 $500 - 550^\circ\text{C}$ 灼烧 3 - 6 小时, 研磨后 $600 - 800^\circ\text{C}$ 灼烧 12 - 24 小时; 或掺入 Sc_2O_3 时按每摩尔初始物料加入 100 - 200 毫升由乙醇: 蒸馏水体积比为 2 : 3 组成的混合分散剂, 研磨后 $600 - 800^\circ\text{C}$ 灼烧 12 - 24 小时; 即得最终产物。本方法制备过程简单, 反应周期短, 显著提高了尖晶石型锂离子电池正极材料的循环性能, 60 次循环后仍保持完好的尖晶石型结构, 工业应用前景好。

1、一种 Sc(III) 掺杂的尖晶石型锰酸锂电池正极材料的制备方法，采用固相高温煅烧法，初始物料以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锂源、 MnO_2 作为锰源，其特征在于：按照 $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中物质量之比，取 $x = 0.01-0.2$ ，在初始物料中掺入 Sc_2O_3 ，混合研磨后， $450-500^\circ\text{C}$ 灼烧 3-6 小时，得到中间产物；研磨后，再于 $500-550^\circ\text{C}$ 灼烧 3-6 小时；再研磨后于 $600-800^\circ\text{C}$ 灼烧 12-24 小时，即得最终产物。

2、如权利要求 1 所述锰酸锂电池正极材料的制备方法，特征在于在将 Sc_2O_3 掺入初始物料的过程中，按每摩尔初始物料加入 100-200 毫升的由乙醇:蒸馏水体积比为 2:3 组成的混合分散剂，混合研磨后于 $600-800^\circ\text{C}$ 灼烧 12-24 小时，即得最终产物。

一种 Sc(III) 掺杂的尖晶石型锰酸锂电池正极材料的制备方法

技术领域:

本发明属于电池正极材料的制备技术，特别涉及锂离子电池正极材料锰酸锂的制备方法。

背景技术:

据《新材料产业》2004 年第一期 23-24 页介绍，尖晶石型锰酸锂 LiMn_2O_4 作为锂离子电池的正极材料，相对于 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等正极材料，由于其对环境污染小，原料来源广泛，价格低廉，充放电安全系数高的特点，有着非常广泛的应用前景。据《中国锰业》第 21 卷第一期 14-18 页介绍，目前主要的化学制备方法有固相分段高温煅烧法，佩奇尼(Pechini)法，溶胶-凝胶法等，这些制备方法有的能耗大，灼烧温度高，时间长；有的过程复杂，操作繁复；而且产物的循环性能差。

《中国锰业》第 21 卷第一期 14-18 页报道，计量型的锰酸锂正极材料在充放电循环的过程中，由于 Mn(III)的姜-泰勒(Jahn-Teller)效应以及锰的溶解等影响，导致尖晶石型的三维立方大通道结构发生扭曲变形，结构极其不稳定，容量衰减迅速，循环性很差。为改善尖晶石型正极材料的循环性，在尖晶石结构中掺杂二价或者三价的金属离子，从而减少 Mn(III)的含量，开始引起人们的关注，但目前的掺杂研究中，材料的循环性能并未得到明显的改善。

荷兰《电源材料》杂志 (Journal of Power Sources, 102: 21-28, 2001) 报道了在尖晶石型正极材料中掺杂 Co 的研究工作，但该工艺流程中高温煅烧时间过长，生产能耗大，不利于大规模的推广。

《电源材料》杂志 (Journal of Power Sources, 96: 376-384, 2001) 报道了在尖晶石型正极材料中掺杂 Al 的研究工作，该法生产流程能耗较小，但掺杂后的正极材料循环性能仍旧不理想，容量衰减较快。

中国《无机材料学报》2002 年第 17 卷第 5 期 999-1003 页报道了在尖晶石型正极材料中掺杂 Co 的研究工作，该工艺流程采用了溶液相合成技术，生产周期长，实验步骤繁琐，而且产品的性能并不十分突出。

为提高尖晶石型正极材料的实用性，需要寻找一种合适的生产工艺配方以及生产流程，以提高尖晶石型正极材料的电化学循环性和结构稳定性。

发明内容:

本发明提出一种 Sc(III) 掺杂的尖晶石型锰酸锂电池正极材料的制备方法，以提高尖晶石型正极材料的电化学循环性和结构稳定性。

本发明 Sc(III) 掺杂的尖晶石型锰酸锂电池正极材料的制备方法，采用固相高温煅烧法，初始物料以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锂源、 MnO_2 作为锰源，其特征在于：按照 $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中物质质量之比，取 $x = 0.01-0.2$ ，在初始物料中掺入 Sc_2O_3 ，混合研磨后， $450-500^\circ\text{C}$ 灼烧 3-6 小时，得到中间产物；研磨后，再于 $500-550^\circ\text{C}$ 灼烧 3-6 小时；再研磨后于 $600-800^\circ\text{C}$ 灼烧 12-24 小时，即得最终产物。

若在将 Sc_2O_3 掺入初始物料的过程中，按每摩尔初始物料加入 100-200 毫升的由乙醇：蒸馏水体积比为 2:3 组成的混合分散剂，混合研磨后于 $600-800^\circ\text{C}$ 灼烧 12-24 小时，即得最终产物。

与现有技术相比较，本发明方法制备过程简单，反应周期短，工业应用前景好；掺杂 Sc(III) 后，材料仍旧保持了完好的尖晶石型三维立方大通道结构；在 $x=0.01-0.2$ 的掺杂范围内，由于 Mn(III) 的含量减少而导致的初次容量的下降也较小，初次放电容量保持在 110mAh/g 以上；掺杂 Sc(III) 后，材料的循环性能显著提高，以 $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ， $x = 0.01-0.2$ ，作为正极材料制备的电池，在 $3-4.5\text{V}$ 的区间内 60 次充放电循环后，容量衰减率仅为 2-4%；60 次循环完成后，XRD 测试显示， $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(x = 0.01-0.2)$ 正极材料仍旧保持完好的尖晶石型三维立方大通道结构。采用本方法，尖晶石型锰酸锂正极材料的电化学性能得到了大大的提升，从而为尖晶石型 LiMn_2O_4 在锂离子电池工业中的应用提供了一条行之有效的途径。

具体实施方式：

以下是本发明的实施例：

实施例 1： $\text{LiSc}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ 的制备

按照化学计量比，称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.1 克， MnO_2 8.65 克， Sc_2O_3 0.0345 克，混合研磨 1 小时后，置于马福炉中，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 450°C ，保持温度，灼烧 5 小时，自然冷却至室温；中间产物取出研磨 0.5 小时后，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 520°C ，保持温度，灼烧 5 小时，自然冷却至室温；中间产物取出研磨 0.5 小时后，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C ，保持温度，灼烧 12 小时，自然冷却至室温，产物研磨 15 分钟后收集，得到最终的产品。

采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜对产物的物相及形貌进行了分析，产物循环前后

的 X-射线衍射峰完全符合立方相的尖晶石结构，扫描电镜照片显示，产物的粒径在 1–4 μm 之间，呈现规则的八面体型外形。

以制备得到的 $\text{LiSc}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ 为正极材料，金属锂为负极，制作电池，在 3–4.5V 范围内测量其电化学性质，测试结果显示： $\text{LiSc}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ 材料的初次放电容量为 125mAh/g，60 次循环后容量仍旧保持在 120mAh/g，容量衰减率为 4%，表明掺杂后的电极材料的循环性得到了显著提高。

实施例 2： $\text{LiSc}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 的制备

按照化学计量比，称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.1 克， MnO_2 8.6 克， Sc_2O_3 0.069 克，混合研磨 1 小时后，置于马福炉中，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 460°C ，保持温度，灼烧 3 小时，自然冷却至室温；中间产物取出研磨 0.5 小时后，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550°C ，保持温度，灼烧 3 小时，自然冷却至室温；中间产物取出研磨 0.5 小时后，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C ，保持温度，灼烧 18 小时，自然冷却至室温，产物研磨 15 分钟后收集，得到最终的产品。

采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜对产物的物相及形貌进行了分析，产物循环前后的 X-射线衍射峰完全符合立方相的尖晶石结构，扫描电镜照片显示，产物的粒径在 1–4 μm 之间，呈现规则的八面体型外形。

以制备得到的 $\text{LiSc}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 为正极材料，金属锂为负极，制作电池，在 3–4.5V 范围内测量其电化学性质，测试结果显示： $\text{LiSc}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 材料的初次放电容量为 100mAh/g，60 次循环后容量仍旧保持在 98mAh/g，容量衰减率为 2%，表明采用该种掺杂方法确实能够有效提高材料的循环性。

实施例 3： $\text{LiSc}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 的制备

按照化学计量比，称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.1 克， MnO_2 8.44 克， Sc_2O_3 0.21 克，混合研磨 1 小时后，置于马福炉中，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 480°C ，保持温度，灼烧 5 小时，自然冷却至室温；中间产物取出研磨 0.5 小时后，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550°C ，保持温度，灼烧 5 小时，自然冷却至室温；中间产物取出研磨 0.5 小时后，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C ，保持温度，灼烧 24 小时，自然冷却至室温，产物研磨 15 分钟后收集，得到最终的产品。

产物循环前后的 X-射线衍射结果表明所得产物是立方相的尖晶石结构，扫描电镜照片显示，产物的粒径在 1–4 μm 之间，呈现规则的八面体型外形。

以制备得到的 $\text{LiSc}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 为正极材料, 金属锂为负极, 制作电池, 在 3–4.5V 范围内测量其电化学性质, 测试结果显示: $\text{LiSc}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 材料的初次放电容量为 135mAh/g, 60 次循环后容量仍旧保持在 132mAh/g, 容量衰减率为 2%, 相比于未掺杂的材料, 循环性得到很大提高。

实施例 4: $\text{LiSc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 的制备

按照化学计量比, 称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.1 克, MnO_2 8.27 克, Sc_2O_3 0.345 克, 混合研磨 1 小时后, 置于马福炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 470°C , 保持温度, 灼烧 4 小时, 自然冷却至室温; 中间产物取出研磨 0.5 小时后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 530°C , 保持温度, 灼烧 4 小时, 自然冷却至室温; 中间产物取出研磨 0.5 小时后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C , 保持温度, 灼烧 24 小时, 自然冷却至室温, 产物研磨 15 分钟后收集, 得到最终的产品。

采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜对产物的物相及形貌进行了分析, 产物循环前后的 X-射线衍射峰表明材料属于立方相的尖晶石结构, 扫描电镜照片显示, 产物的粒径在 1–4 μm 之间, 呈现规则的八面体型外形。

以制备得到的 $\text{LiSc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 为正极材料, 金属锂为负极, 制作电池, 在 3–4.5V 范围内测量其电化学性质, 测试结果显示: $\text{LiSc}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 材料的初次放电容量为 128mAh/g, 60 次循环后容量仍旧保持在 123 mAh/g, 容量衰减率为 4%, 显示了掺杂后材料的良好循环性。

实施例 5: $\text{LiSc}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 的制备

按照化学计量比, 称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.1 克, MnO_2 7.83 克, Sc_2O_3 0.69 克, 混合研磨 1 小时后, 置于马福炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 490°C , 保持温度, 灼烧 3 小时, 自然冷却至室温; 中间产物取出研磨 0.5 小时后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 520°C , 保持温度, 灼烧 3 小时, 自然冷却至室温; 中间产物取出研磨 0.5 小时后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C , 保持温度, 灼烧 12 小时, 自然冷却至室温, 产物研磨 15 分钟后收集, 得到最终的产品。

采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜对产物的物相及形貌进行了分析, 产物循环前后的 X-射线衍射峰均符合立方相的尖晶石结构, 扫描电镜照片显示, 产物的粒径在 1–4 μm 之间, 呈现规则的八面体型外形。

以制备得到的 $\text{LiSc}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 为正极材料, 金属锂为负极, 制作电池, 在 3–4.5V 范

围内测量其电化学性质,测试结果显示: $\text{LiSc}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 材料的初次放电容量为 116 mAh/g, 60 次循环后容量仍旧保持在 112 mAh/g, 容量衰减率为 3.4%, 相对于未掺杂的尖晶石样品, 其电化学性能有了显著的提高。

实施例 6: $\text{LiSc}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 的制备

按照化学计量比, 称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.1 克, MnO_2 8.352 克, Sc_2O_3 0.276 克, 加入体积比 2:3 的乙醇:蒸馏水混合分散剂 20 毫升, 混合研磨 1 小时后, 80°C 烘干, 置于马福炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C , 灼烧 12 小时, 自然冷却至室温, 即可得到最终的产品。

采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜对产物的物相及形貌进行了分析, 产物循环前后的 X-射线衍射峰表明材料属于立方相的尖晶石结构, 扫描电镜照片显示, 产物的粒径在 0.5-1 μm 之间, 呈现规则的八面体型外形。

以制备得到的 $\text{LiSc}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 为正极材料, 金属锂为负极, 制作电池, 在 3-4.5V 范围内测量其电化学性质, 测试结果显示: $\text{LiSc}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 的初次放电容量为 136 mAh/g, 60 次循环后容量仍旧保持在 132mAh/g, 容量衰减率为 3%, 循环性能显著提升。

实施例 7: $\text{LiSc}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 的制备

按照化学计量比, 称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.1 克, MnO_2 8.0475 克, Sc_2O_3 0.5175 克, 加入体积比 2:3 的乙醇:蒸馏水混合分散剂 15 毫升, 混合研磨 1 小时后, 80°C 烘干, 置于马福炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C , 灼烧 18 小时, 自然冷却至室温, 即可得到最终的产品。

采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜对产物的物相及形貌进行了分析, 产物循环前后的 X-射线衍射峰表明材料属于立方相的尖晶石结构, 扫描电镜照片显示, 产物的粒径在 0.5-1.5 μm 之间, 呈现规则的八面体型外形。

以制备得到的 $\text{LiSc}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 为正极材料, 金属锂为负极, 制作电池, 在 3-4.5V 范围内测量其电化学性质, 测试结果显示: $\text{LiSc}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 材料的初次放电容量为 128 mAh/g, 60 次循环后容量仍旧保持在 125mAh/g, 容量衰减率为 2.3%, 循环性能显著改善。

实施例 8: $\text{LiSc}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 的制备

按照化学计量比, 称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.1 克, MnO_2 7.83 克, Sc_2O_3 0.69 克, 加入体积比 2:3 的乙醇:蒸馏水混合分散剂 30 毫升, 混合研磨 1 小时后, 80°C 烘干, 置于马福炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C , 保持温度, 灼烧 24 小时, 自然冷却至室温, 即可得到最终的产品。

采用 X-射线衍射、扫描电子显微镜对产物的物相及形貌进行了分析，产物循环前后的 X-射线衍射峰表明材料属于立方相的尖晶石结构，扫描电镜照片显示，产物的粒径在 0.5-2 μm 之间，呈现规则的八面体型外形。

以制备得到的 $\text{LiSc}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 为正极材料，金属锂为负极，制作电池，在 3 – 4.5V 范围内测量其电化学性质，测试结果显示： $\text{LiSc}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 材料的初次放电容量为 120 mAh/g，60 次循环后容量仍旧保持在 117mAh/g，容量衰减率为 2.5%，相对于未掺杂的尖晶石型材料，循环性能得到了显著的提升。