



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103606669 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201310624430. 6

CN 1773749 A, 2006. 05. 17,

(22) 申请日 2013. 11. 28

CN 102544442 A, 2012. 07. 04,

(73) 专利权人 福建师范大学

CN 1556552 A, 2004. 12. 22,

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇福建师范大学科技处

CN 102683669 A, 2012. 09. 19,

审查员 李小艳

(72) 发明人 童庆松 吕超 任媛媛 郑莹颖  
陈顺玉 粟雪 黄能贵 李秀华  
朱德钦

(74) 专利代理机构 福州君诚知识产权代理有限公司 35211

代理人 戴雨君

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/38(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101719546 A, 2010. 06. 02,

CN 102881891 A, 2013. 01. 16,

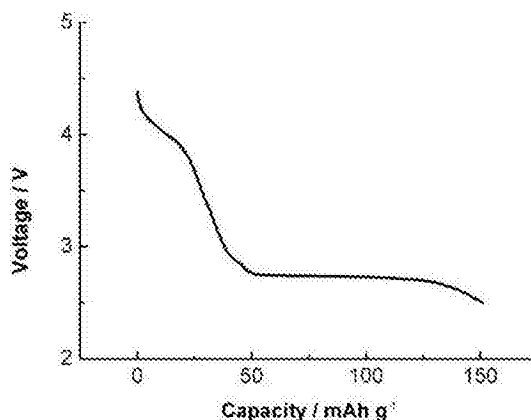
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于按照锂、锰、掺杂离子的摩尔比  $(0.97 \leq x \leq 1.08)$  :  $(1.05 \leq y \leq 1.20)$  :  $(0.05 \leq z \leq 0.17)$  分别称取锂、锰、钪的化合物或铬的化合物。将称量的化合物混合,加入湿磨介质制得前驱物 1,干燥制备前驱物 2。最后用两段烧结法制备掺杂尖晶石富锂锰酸锂正极材料。本发明的原料成本较低,掺杂减小了锂离子嵌入和脱出的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。



1. 掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于制备过程由以下步骤组成:

步骤 1:按照锂离子、锰离子、掺杂离子的摩尔比  $x : y : z$  分别称取锂的化合物、锰的化合物、掺杂的化合物;所述的  $x$ 、 $y$  和  $z$  的取值范围同时满足以下关系式: $1.20 \leq y+z \leq 1.25$ ,  $0.97 \leq x \leq 1.08$ ,  $1.05 \leq y \leq 1.20$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.17$ ;所述的掺杂离子为钪离子或铬离子;所述的掺杂的化合物为钪的化合物或铬的化合物;

步骤 2:将步骤 1 称取的锂的化合物、锰的化合物和掺杂的化合物混合,加入混合后的固体总体积的 1 倍至 15 倍体积的湿磨介质,用湿磨设备湿磨混合 3 小时~15 小时,制得前驱物 1;将前驱物 1 用常压干燥、真空干燥或喷雾干燥的方法制备干燥的前驱物 2;将前驱物 2 置于空气、富氧空气或纯氧气氛中,采用两段烧法制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料;所述的锰的化合物为碳酸锰、碱式碳酸锰、氢氧化锰、醋酸锰、硝酸锰、氯化锰或柠檬酸锰;

所述的两段烧法如下进行:将干燥的前驱物 2 置于空气、富氧空气或纯氧气氛中,在  $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度烧 3 小时~15 小时,接着按照  $1^{\circ}\text{C} / \text{分钟} \sim 30^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$  的加热速度由前一烧法温度加热至  $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度,保持温度烧 3 小时~24 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于所述的锂的化合物为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂、氯化锂或柠檬酸锂。

3. 根据权利要求 1 所述的掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于所述的钪的化合物为  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、硝酸钪、 $\text{ScCl}_3$ 、 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  或  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ;所述的铬的化合物为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、氢氧化铬、硫酸铬钾、硫酸铬或三氯化铬。

4. 根据权利要求 1 所述的掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于所述的常压干燥是将前驱物 1 置于  $140^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度,在 1 个大气压下干燥,制备前驱物 2;所述的真空干燥是将前驱物 1 置于  $80^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度,在  $10\text{Pa} \sim 10132\text{Pa}$  压力区间的任一压力下干燥,制备前驱物 2;所述的喷雾干燥是将前驱物 1 置于  $130^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  温度区间的任一温度,用喷雾干燥机进行干燥,制备前驱物 2。

5. 根据权利要求 1 所述的掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于所述的湿磨介质为去离子水、蒸馏水、乙醇、丙酮、甲醇或甲醛。

6. 根据权利要求 1 所述的掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于所述的富氧空气是氧气体积含量大于 21% 且小于 100% 之间的空气。

7. 根据权利要求 1 所述的掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于所述的湿磨设备为普通球磨机、超能球磨机或湿磨机。

## 掺三价钪或铬的尖晶石富锂锰酸锂正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池电极材料制备的技术领域,具体涉及一种可用于锂电池、锂离子电池、聚合物电池和超级电容器的富锂尖晶石锰酸锂正极材料的制备方法。

### 技术背景

[0002] 锂离子电池具有电池电压高、能量密度高、无记忆效应、循环寿命长、自放电低等优点,正极材料的性能对锂离子电池的性能起着决定的作用。

[0003] 锰基正极材料具有价格低,绿色无污染等优点,是锂离子电池的研究重点。在锰基正极材料中,研究得较多的有尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、层状  $\text{LiMnO}_2$ 和层状固溶体正极材料。其中,层状  $\text{LiMnO}_2$ 在充放电时结构的稳定性较差,目前研究得不多。尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 能在 4V 和 3V 两个电压区间发挥作用。对于 4V 区来说,与锂离子在尖晶石结构的四面体 8a 位置的嵌入和脱出有关;对于 3V 区来说,与锂离子在尖晶石结构的八面体 16c 位置的嵌入和脱出有关。锂离子在尖晶石结构的四面体位置的嵌入和脱出不会引起样品结构的明显变化。然而,当充放电深度过大时,由于存在锂离子的 John-Teller 畸变效应,在八面体中嵌入和脱出锂离子会导致样品结构由立方变成四方,放电容量快速衰减。因此,抑制尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的 John-Teller 畸变是改善其充放电性能的关键。此外,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中锰会溶于电解质中,在较高电压下充放电时电解液的分解也可能影响电极材料的循环性能。

[0004] 在  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的充放电过程中,锂离子的脱嵌反应主要发生在 3V 区,其理论放电容量可达 163mAh/g。与尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 理论容量的 148mAh/g 相比明显提高,有成为 3V 区优秀正极材料的可能性。该材料充放电过程中晶胞膨胀率较小,具有循环性能优秀等优点。然而,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的热稳定性不好。高温下  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $y < 0.33$ ) 容易分解为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [Manthiram A., et al., *Ceram. Trans*, 1998, 92: 291-302.],使得  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 很难用一般方法制备。已经研究了多种合成方法,试图获得更加理想的制备方法。包括固相烧结法、溶胶凝胶法、水热法和微波烧结法等。

[0005] 固相烧结法是将锂的化合物和锰的化合物混合,在有氧或无氧条件下烧结制备。Takada 等 [Takada T., *J. Solid State Chem.*, 1997, 130: 74-80.] 将锂盐 ( $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ ) 和锰化合物 ( $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 和  $\text{MnO}_2$ ) 混合,在 500℃ -800℃ 温度区间制得  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。Kang 等 [Kang S. H., et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000, 3(12): 536-639.] 和 Fumio 等 [Fumio S., et al., *J. Power Sources*, 1997, 68(2): 609-612.] 先干燥  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液,再于 500℃ 烧结制得  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]_4\text{O}_4$ 。他们制备的  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}]_4\text{O}_4$  样品在 3V 区的放电容量为 115-126mAh/g。在氧气气氛中, Takada 等 [Takada T., et al., *J. Power Sources*, 1997, 68: 613-617.] 发现, 500℃ 烧结  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  的熔融物制得的产品在第 1 循环的放电容量为 135mAh/g。Shin 等 [Shin Y., et al., *Electrochim. Acta*, 2003, 48(24): 3583 - 3592.] 认为烧结温度低于 500℃ 时,  $\text{Mn}^{3+}$  的量增加使放电容量增加。Kajiyama 等 [Kajiyama A., et al., *J. Japan Soc. Powder & Powder Metallurgy*, 2000, 47(11): 1139-1143; Nakamura

T. et al., Solid State Ionics, 1999, 25: 167-168.] 将  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  混合, 他们发现, 在氧气气氛中制备的  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  的电化学性能比在空气气氛制备的好。徐美华等 [Xu M. H., et al., J. Phys. Chem, 2010, 114 (39): 16143 - 16147.] 和 Tian 等 [Tian Y., et al., Chem. Commun., 2007: 2072 - 2074.] 将  $\text{MnSO}_4$  加入  $\text{LiNO}_3$  和  $\text{NaNO}_3$  的熔融盐中, 在  $470^\circ\text{C}$  -  $480^\circ\text{C}$  温度区间可制得纳米  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。Tian 等 [Tian Y., et al., Chem. Commun., 2007: 2072 - 2074.] 制备的纳米线  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  在 (0.2C 倍率电流下) 第 1 循环和第 30 循环的放电容量分别为 154.3mAh/g 和 140mAh/g。Thackeray 等 [Thackeray M. M., et al., J. Solid State Chem., 1996, 125: 274-277.; Michael M., et al., American Ceram. Soc. Bull, 1999, 82(12): 3347-3354.] 将  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  混合,  $600^\circ\text{C}$  烧结可制得  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。Yang 等 [Yang X., et al., J. Solid State Chem., 2000, 10: 1903-1909.] 将  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  或  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$  或钡锰矿或酸式水钠锰矿和熔融的  $\text{LiNO}_3$  混合, 在  $400^\circ\text{C}$  可制得  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 。刘聪 [刘聪. 锂离子电池锰酸锂阴极材料的合成及性能 [D]. 广东: 华南师范大学, 2009.] 先将  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和电解  $\text{MnO}_2$  在无水乙醇中混合, 在空气气氛中于  $450^\circ\text{C}$  烧结, 再在乙醇中球磨得到样品。他们制备的样品的最高放电容量为 161.1mAh/g, 第 30 循环的放电容量高于 120mAh/g。

[0006] Kim 等 [Kim J., et al., J. Electrochem. Soc, 1998, 145(4): 53-55.] 在  $\text{LiOH}$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  的混合溶液中加入  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , 先制得  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 再经过过滤、洗涤、干燥和固相烧结制得  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。他们发现,  $500^\circ\text{C}$  制备的样品的初始放电容量为 153mAh/g, 40 循环的容量衰减率为 2%。Manthiram 等 [Manthiram A., et al., J. Chem. Mater, 1998, 10(10): 2895-2909.] 研究表明, 在  $\text{LiOH}$  溶液中,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  先氧化  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , 再经过  $400^\circ\text{C}$  烧结, 制备的  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  在第 1 循环的放电容量为 160mAh/g。

[0007] 为了改善固相烧结法工艺条件, 两段烧结法被用于制备过程。李义兵等 [李义兵等, 有色金属, 2007, 59(3): 25-29.] 将  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的混合物置于空气气氛中, 分别在  $350^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  烧结制备微米  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。制备的样品在第 1 循环的放电容量为 151mAh/g。Gao 等 [Gao J., et al., Appl. Phys. Lett., 1995, 66(19): 2487-2489.; Gao J., et al., J. Electrochem. Soc., 1996, 143(6): 1783-1788.] 采用两步加热法制备了尖晶石  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4x}$  ( $0 < x \leq 0.2$ )。Robertson 等 [Robertson A. D., et al., J. Power Sources, 2001, 97-97: 332-335.] 在  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶液中混入  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 干燥获得前驱物。分别于  $250^\circ\text{C}$  和  $300\text{-}395^\circ\text{C}$  烧结制备了  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。样品第 1 循环和第 50 循环的放电容量分别为 175mAh/g 和 120mAh/g。Wang 等 [Wang G. X., et al., J. Power Sources, 1998, 74(2): 198-201.] 在  $380^\circ\text{C}$  合成了  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。Xia [Xia Y. Y., et al., J. Power Sources, 1996, 63(1): 97-102.] 等通过注入法, 在  $260^\circ\text{C}$  直接烧结制得样品。在 C/3 电流下, 该样品的首次放电容量为 80mAh/g。

[0008] 以上研究表明, 固相烧结法制备  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  需在纯  $\text{O}_2$  或空气气氛中进行。这种方法的缺点包括合成产物的组成及粒度分布差异大, 样品充放电循环的容量衰减率高, 大电流放电性能不佳, 高温循环性能更不理想。

[0009] 为了改善样品的均匀性, 减小样品颗粒的粒度, 溶胶凝胶法被用于制备  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  [Hao Y. J., et al., J. Solid State Electrochem., 2009, 13: 905 - 912; 蒙丽丽等, 无机盐工业, 2009, 46(5): 37-39; Chu H. Y., et al., J. Appl. Electrochem, 2009,

39: 2007-2013.]. 张会情等 [张会情等, 电池, 2004, 34(3): 176-177.] 将  $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和柠檬酸的混合物分别在  $300^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  烧结制得微米尖晶石  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。 [0010] 为了改善样品的均匀性, 减小样品颗粒的粒度, 降低烧结温度, 水热法也被用于制备过程。Zhang [Zhang Y. C., et al., Mater. Res. Bull., 2002, 37(8): 1411-1417.; 张永才. 水热与溶剂热合成亚稳相功能材料研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2003.; Zhang Y. C., et al., J. Solid State Ionics, 2003, 158(1): 113-117.] 等先将  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiOH}$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  的混合溶液反应制得纤维状先驱体  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 再与  $\text{LiOH}$  溶液低温水热反应制得纳米  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。张世超等 [张世超等. 一种合成  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  亚微米棒的方法 [P]. CN 201010033605.2, 申请日 2010.01.04.] 将  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KMnO}_4$  和十六烷基三甲基溴化铵的混合物在  $140^\circ\text{C}$  -  $180^\circ\text{C}$  温度范围水热反应先制得亚微米  $\text{MnOOH}$ , 再混入  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 最后于  $500^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$  制得  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。孙淑英等 [孙淑英等, 无机材料导报, 2010, 25(6): 626-630.] 通过水热反应, 将  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  制得纳米  $\beta\text{-MnO}_2$ , 混入  $\text{LiNO}_3$  后再通过低温固相法反应制得  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。

[0011] 由于微波烧结法具有烧结速度快, 烧结过程简便等优点, 微波烧结法或固相烧结-微波烧结相结合的方法被用于合成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。Ahniyaz 等 [Ahniyaz A., et al., J. Eng. Mater. Technol., 2004, 264-268: 133-136.] 将  $\gamma\text{-MnOOH}$ 、 $\text{LiOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合物通过微波烧结法合成了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。童庆松课题组以  $\text{LiOH}$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  为原料 [林素英等, 福建化工, 2004, 2: 1-4.; 童庆松等, 电化学, 2005, 11(4): 435-439.] 或以  $\text{LiOH}$  和  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  为原料 [童庆松等, 福建师范大学学报, 2006, 22(1): 60-63.], 以乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA) 和柠檬酸为络合剂, 采用微波-固相两段烧结方法, 在  $380^\circ\text{C}$  制备了尖晶石  $\text{Li}_{3.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{5.78}\text{O}_{12}$  样品或  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  正极材料。研究表明, 在 4.5-2.5V 电压区间, 制备的  $\text{Li}_{3.22}\text{Na}_{0.569}\text{Mn}_{5.78}\text{O}_{12}$  样品在第 1 循环的放电容量为 132mAh/g, 100 循环的容量衰减率为 6.8%。经过 4 个月的存放, 该样品初始放电容量为 122mAh/g, 100 循环的容量衰减率为 17.4%。

[0012] 郭俊明等 [郭俊明等, 功能材料, 2006, 37: 485-488.] 以硝酸锂和硝酸锰 (或以醋酸锂和醋酸锰) 为原料, 用尿素作燃料, 采用液相燃烧法制得  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。他们发现, 醋酸盐体系合成的  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  的物相纯度较硝酸盐体系合成的高。Kim 等 [Kim H. U., et al., Phys. Scr, 2010, 139: 1-6.] 发现, 用通过液相合成途径于  $400^\circ\text{C}$  烧结的样品带有微量  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。在 1C 倍率电流下, 样品第 1 循环的放电容量为 44.2mAh/g。Zhao 等 [Zhao Y., et al., Electrochem. Solid-State Lett., 2010, 14: 1509 - 1513.] 采用油包水微乳液法合成了纳米尖晶石  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。

[0013] 由于上述方法制备的尖晶石  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  充放电过程中结构稳定性不高, 存在低温放电、高温循环及大电流下放电性能较差等问题。已采用表面包覆、加入高聚物、掺杂阴离子或阳离子的方法进行改性。

[0014] 为了改善  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  的循环性能, 刘聪 [刘聪, 锂离子电池锰酸锂阴极材料的合成及性能, 华南师范大学学位论文, 2009.] 将聚乙烯吡咯烷酮溶液与  $450^\circ\text{C}$  制备的前驱物混合, 分别经过水热低温处理、真空处理、干燥和  $100^\circ\text{C}$  下氧气气氛处理, 制得  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。研究表明, 在 0.5C 倍率电流下, 样品在第 1 循环和第 50 循环的放电容量分别为 137mAh/g 和 126mAh/g。

[0015] 为了进一步改善尖晶石  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  的性能, 已经采用阳离子和阴离子掺杂法改善

样品的性能。Zhang 等 [Zhang D. B., et al., J. Power Sources, 1998, 76: 81-90.] 以  $\text{CrO}_{2.65}$ 、 $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MnO}_2$  为原料, 在氧气氛中分别于  $300^\circ\text{C}$  和  $450^\circ\text{C}$  烧结, 制备了  $\text{Li}_4\text{Cr}_y\text{Mn}_{5-y}\text{O}_{12}$  ( $y=0, 0.3, 0.9, 1.5, 2.1$ )。研究表明, 在  $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$  电流下,  $\text{Li}_4\text{Cr}_{1.5}\text{Mn}_{3.5}\text{O}_{12}$  样品在第 1 循环和第 100 循环的放电容量分别为  $170\text{mAh}/\text{g}$  和  $152\text{mAh}/\text{g}$ 。Robertson 等 [Robertson A. D., et al., J. Power Sources, 2001, 97-97: 332-335.] 在  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  混合溶液中先加入  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 制备前驱物, 干燥后分别于  $250^\circ\text{C}$  和  $430\text{-}440^\circ\text{C}$  烧结, 制得  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5-2x}\text{Co}_{3x}\text{O}_{12}$  样品。该样品在第 1 循环和第 50 循环的放电容量分别为  $175\text{mAh}/\text{g}$  和  $120\text{mAh}/\text{g}$ 。与  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  相比, 在充放电循环过程中,  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_{5-2x}\text{Co}_{3x}\text{O}_{12}$  的结构较稳定。其中,  $\text{Li}_{3.75}\text{Mn}_{4.5}\text{Co}_{0.075}\text{O}_{12}$  在第 1 循环的放电容量为  $150\text{mAh}/\text{g}$ , 50 循环的容量衰减率接近 0%。Choi 等 [Choi W., et al., Solid State Ionics, 2007, 178: 1541-1545.] 将  $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiF}$  及  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  混合, 在空气气氛中分别于  $500^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  两段烧结制备  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12-\eta}\text{F}_\eta$  ( $0 \leq \eta \leq 0.2$ )。其中, 在  $0.2\text{C}$  倍率电流下,  $500^\circ\text{C}$  制备的  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{11.85}\text{F}_{0.1}$  在第 1 循环的放电容量为  $158\text{mAh}/\text{g}$ 。在  $25^\circ\text{C}$  和  $60^\circ\text{C}$  下充放电 50 循环后, 该样品的容量衰减率分别为 2.9% 和 3.9%, 说明在高温和低温下掺氟样的初始放电容量和循环性能得到了改善。

[0016] 上述方法虽能不同程度的改善样品的电化学性能, 不过, 由于尖晶石  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  结构的稳定性不够好, 在低温及大电流放电条件下放电性能差, 在高温下循环性能会明显衰减。为此, 本发明通过掺铈或铬的方法提升  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  中锰的实际氧化态, 延后放电过程中锰的氧化态低于 +3.5 的过程, 减小 Jahn-Teller 畸变对结构稳定性的影响。已知以下参数,  $\Delta H_f 298 \text{ Sc } 0 = 674 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f 298 \text{ Cr } 0 = 427 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f 298 \text{ OCr } 0 = 531 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f 298 \text{ Mn } 0 = 402 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $r_{\text{Sc } 0} = 74.5\text{pm}$  (Sc 氧化态为 +3, 且其配位数为 6),  $r_{\text{Cr } 0} = 61.5 \text{ pm}$  (Cr 氧化态为 +3, 且其配位数为 6),  $r_{\text{Mn } 0} = 39\text{pm}$  (Mn 氧化态为 +4, 且其配位数为 4),  $r_{\text{Mn } 0} = 53\text{pm}$  (Mn 氧化态为 +4, 且其配位数为 6) [John A. Dean, Handbook of Chemistry (15<sup>th</sup> edition)]。从以上参数可知, Sc-O 键及 Cr-O 键比 Mn-O 键的强度大得多, 铈离子和铬离子的离子半径较锰离子的半径大, 因此, 用少量铈离子或铬离子取代部分锰离子不会对掺杂样结构产生大的影响。由于铈离子或铬离子较尖晶石结构中原来的锰离子稍大一些, 使掺杂样的晶胞结构有所膨胀, 锂离子在掺杂样品中嵌入和脱出更加容易, 减小了锂离子嵌入和脱出时的电化学极化。此外, 由于掺杂的铈离子或铬离子在掺杂样中显现氧化态为 +3, 提高了锰离子的相对氧化态, 延迟了锰离子发生 Jahn-Teller 畸变的进程, 使得制备的掺杂样的循环性能得到明显的改善。

## 发明内容

[0017] 为避免现有技术的不足, 本发明采用掺杂铈离子或铬离子的方法改善尖晶石  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  结构的稳定性, 减小锂离子嵌入和脱出时的电化学极化。为实现本发明的目的所采用的技术方案是:

[0018] 步骤 1: 按照锂离子、锰离子、掺杂离子的摩尔比为  $x : y : z$  分别称取锂的化合物、锰的化合物、掺杂的化合物。所述的  $x$ 、 $y$  和  $z$  的取值范围同时满足以下关系式:  $1.20 \leq y+z \leq 1.25$ ,  $0.97 \leq x \leq 1.08$ ,  $1.05 \leq y \leq 1.20$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.17$ 。

[0019] 步骤 2: 将步骤 1 称取的锂的化合物、锰的化合物和掺杂的化合物混合, 加入混合

后的固体总体积的 1 倍至 15 倍体积的湿磨介质,用湿磨设备湿磨混合 3 小时~ 15 小时,制得前驱物 1。将前驱物 1 用常压干燥、真空干燥或喷雾干燥的方法制备干燥的前驱物 2。将前驱物 2 置于空气、富氧空气或纯氧气氛中,采用两段烧结法制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0020] 所述的两段烧结法如下进行:将干燥的前驱物 2 置于空气、富氧空气或纯氧气氛中,在 150℃~ 300℃ 温度区间的任一温度烧结 3 小时~ 15 小时,接着按照 1℃ / 分钟~ 30℃ / 分钟的加热速度由前一烧结温度加热至 400℃~ 600℃ 温度区间的任一温度,保持温度烧结 3 小时~ 24 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0021] 所述的掺杂离子为钪离子或铬离子。

[0022] 所述的掺杂的化合物为钪的化合物或铬的化合物。

[0023] 所述的钪的化合物为  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、硝酸钪、 $\text{ScCl}_3$ 、 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  或  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 。

[0024] 所述的铬的化合物为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、氢氧化铬、硫酸铬钾、硫酸铬或三氯化铬。

[0025] 所述的锂的化合物为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、硝酸锂、氯化锂或柠檬酸锂。

[0026] 所述的锰的化合物为碳酸锰、碱式碳酸锰、氢氧化锰、醋酸锰、硝酸锰、氯化锰或柠檬酸锰。

[0027] 所述的常压干燥是将前驱物 1 置于 140℃~ 280℃ 温度区间的任一温度,在 1 个大气压下干燥,制备前驱物 2。所述的真空干燥是将前驱物置于 80℃~ 280℃ 温度区间的任一温度,在 10Pa ~ 10132Pa 压力区间的任一压力下干燥,制备前驱物 2。所述的喷雾干燥法是将前驱物 1 置于 130℃~ 280℃ 温度区间的任一温度,用喷雾干燥机进行干燥,制备前驱物 2。

[0028] 所述的湿磨介质为去离子水、蒸馏水、乙醇、丙酮、甲醇或甲醛。

[0029] 所述的富氧空气是氧气体积含量大于 21% 且小于 100% 之间的富氧空气。

[0030] 所述的湿磨设备包括普通球磨机、超能球磨机或湿磨机。

[0031] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,减小了锂离子嵌入和脱出的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。

## 附图说明

[0032] 图 1 是本发明实施例 1 所制备的样品的第 1 循环的放电曲线图。

[0033] 图 2 是本发明实施例 1 所制备的样品及对应的 JCPDS 卡片的 XRD 衍射图。

## 具体实施方式

[0034] 下面结合实施例对本发明进行进一步的说明。实施例仅是对本发明的进一步补充和说明,而不是对发明的限制。

[0035] 实施例 1

[0036] 按照锂离子、锰离子、钪离子的摩尔比为 0.99 : 1.20 : 0.05 分别称取氢氧化锂、硝酸锰和  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。

[0037] 将称取的氢氧化锂、硝酸锰和  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  混合,加入固体总体积的 10 倍体积的乙醇,用超能球磨机湿磨混合 12 小时,制得前驱物 1。将前驱物 1 置于 180℃ 和 100Pa 压力下真空干燥,制备前驱物 2。将前驱物 2 置于氧气体积含量 63% 的富氧空气气氛中,在 197℃ 烧

结 12 小时,接着按照 5℃ / 分钟的加热速度由 197℃加热至 530℃,保持温度烧结 20 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0038] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,减小了锂离子嵌入和脱出的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。

[0039] 实施例 2

[0040] 按照锂离子、锰离子、铬离子的摩尔比为 1.02 : 1.08 : 0.17 分别称取碳酸锂、碱式碳酸锰和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

[0041] 将称取的碳酸锂、碱式碳酸锰和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合,加入固体总体积的 15 倍体积的去离子水,用超能球磨机湿磨混合 12 小时,制得前驱物 1。将前驱物 1 置于 130℃下,用喷雾干燥机干燥,制备前驱物 2。将前驱物 2 置于氧气体积含量 99% 的富氧空气气氛中,在 290℃烧结 3 小时,接着按照 1℃ / 分钟的加热速度由 290℃加热至 495℃,保持温度烧结 19 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0042] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,减小了锂离子嵌入和脱出的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。

[0043] 实施例 3

[0044] 按照锂离子、锰离子、铈离子的摩尔比为 0.97 : 1.05 : 0.15 分别称取醋酸锂、氯化锰和硝酸铈。

[0045] 将称取的醋酸锂、氯化锰和硝酸铈混合,加入固体总体积的 1 倍体积的丙酮,用普通球磨机湿磨混合 3 小时,制得前驱物 1。将前驱物 1 置于 80℃和 10Pa 压力下真空干燥,制备前驱物 2。将前驱物 2 置于氧气体积含量 22% 的富氧空气气氛中,在 150℃烧结 3 小时,接着按照 1℃ / 分钟的加热速度由 150℃加热至 400℃,保持温度烧结 3 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0046] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,减小了锂离子嵌入和脱出的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。

[0047] 实施例 4

[0048] 按照锂离子、锰离子、铈离子的摩尔比为 1.08 : 1.20 : 0.05 分别称取氯化锂、碳酸锰和  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 。

[0049] 将称取的氯化锂、碳酸锰和  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 混合,加入固体总体积的 12 倍体积的蒸馏水,用湿磨机湿磨混合 15 小时,制得前驱物 1。将前驱物 1 置于 280℃和 10132Pa 的压力下真空干燥,制备前驱物 2。将前驱物 2 置于氧气体积含量 99% 的富氧空气气氛中,在 300℃烧结 15 小时,接着按照 30℃ / 分钟的加热速度由 300℃加热至 600℃,保持温度烧结 24 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0050] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,减小了锂离子嵌入和脱出的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。

[0051] 实施例 5

[0052] 按照锂离子、锰离子、铬离子的摩尔比为 1.08 : 1.08 : 0.12 分别称取碳酸锂、氢氧化锰和硫酸铬。

[0053] 将称取的碳酸锂、氢氧化锰和硫酸铬进行混合,加入固体总体积的 1 倍体积的甲醇,用超能球磨机湿磨混合 15 小时,制得前驱物 1。前驱物 1 置于 280℃下,用喷雾干燥机进



行干燥,制备前驱物 2。将前驱物 2 置于空气气氛中,在 300℃烧结 15 小时,接着按照 2℃ / 分钟的加热速度由 300℃加热至 400℃,保持温度烧结 24 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0054] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,减小了锂离子嵌入和脱出的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。

[0055] 实施例 6

[0056] 按照锂离子、锰离子、铬离子的摩尔比为 1 : 1.11 : 0.11 分别称取氢氧化锂、硝酸锰、三氯化铬。

[0057] 将称取的氢氧化锂、硝酸锰、三氯化铬混合,加入固体总体积的 5 倍体积的甲醇,用湿磨机湿磨混合 12 小时,制得前驱物 1。将前驱物 1 置于 280℃和 1 个大气压下进行干燥,制备前驱物 2。将前驱物 2 置于纯氧气氛中,在 275℃烧结 10 小时,接着按照 1℃ / 分钟的加热速度由 275℃加热至 539℃,保持温度烧结 3 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0058] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,减小了锂离子嵌入和脱出时的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。

[0059] 实施例 7

[0060] 按照锂离子、锰离子、铬离子的摩尔比为 1 : 1.11 : 0.11 分别称取氢氧化锂、硝酸锰、三氯化铬。

[0061] 将称取的氢氧化锂、硝酸锰、三氯化铬混合,加入固体总体积的 10 倍体积的甲醇,用湿磨机湿磨混合 15 小时,制得前驱物 1。将前驱物 1 置于 140℃和 1 个大气压下进行干燥,制备前驱物 2。将前驱物 2 置于空气气氛中,在 285℃烧结 10 小时,接着按照 1℃ / 分钟的加热速度由 285℃加热至 539℃,保持温度烧结 10 小时,制备尖晶石富锂锰酸锂正极材料。

[0062] 与其它发明方法相比,本发明的原料成本较低,减小了锂离子嵌入和脱出时的电化学极化,改善了大电流放电性能,为产业化打下良好的基础。

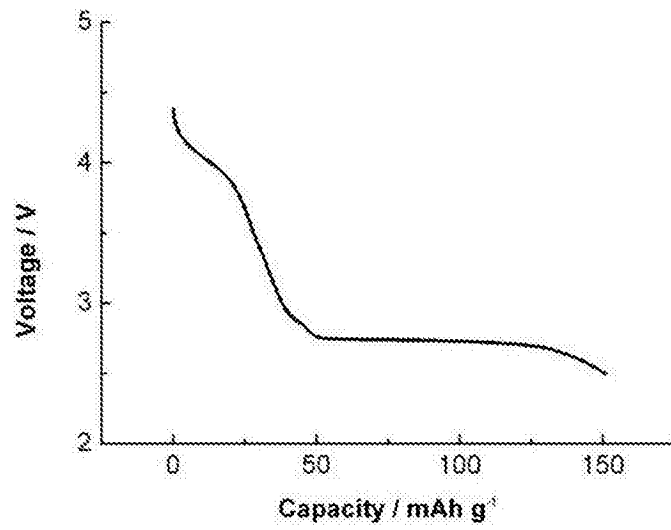


图 1

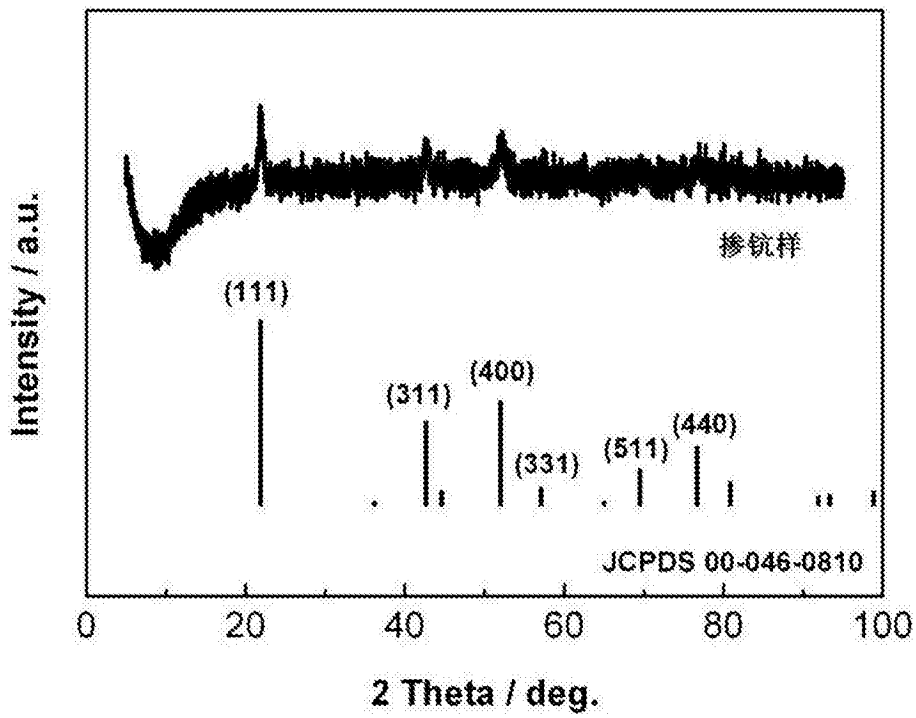


图 2