



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102916196 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 06

(21) 申请号 201210429536. 6

(22) 申请日 2012. 10. 30

(71) 申请人 桑德环境资源股份有限公司

地址 443000 湖北省宜昌市沿江大道 114 号

(72) 发明人 李国星 文一波 胡新灵 王凯

李天增

(74) 专利代理机构 北京凯特来知识产权代理有

限公司 11260

代理人 郑立明 赵镇勇

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/505 (2010. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法, 首先将锂源、锰源混合, 然后将单质钪或氧化钪通过离子注入机掺杂到所述混合粉体中; 将掺杂后的混合粉体溶于水或有机溶剂中进行细磨, 将磨细后的浆料烘干制成前驱体; 将上述前驱体在氧气气氛中, 先作预处理, 再作高温煅烧处理; 降温后进行粉碎、分级, 得到成品。能克服锰酸锂物理性能方面的缺陷和电化学方面的缺陷、改善锰酸锂正极材料的振实密度和大倍率放电性能。

1. 一种采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

配料:将锂源、锰源混合,混合粉体中锂元素、锰元素的摩尔比为 $1:(2-x)$, $0 < x \leq 0.03$;

所述的锂源包括:碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂或醋酸锂中的一种或几种;

所述的锰源包括:四氧化三锰、二氧化锰、三氧化二锰中的一种或几种;

掺杂:将单质钪或氧化钪与上述锂源按照元素摩尔比 $x:1$ 的比例掺杂,并通过离子注入机掺杂到上述混合粉体中;

湿法处理:将掺杂后的混合粉体溶于水或有机溶剂中,用砂磨或球磨等方式细磨0.5-24小时,使料浆的中值粒径达到 $0.5-10\mu\text{m}$,并将浆料的pH值调到 $8.5\sim 9.5$;

烘干:用喷雾干燥机或闪蒸干燥机,在不超过 115°C 温度下烘干,将磨细后的浆料制成前驱体;

烧结:将上述前驱体在氧气气氛中,先作预处理:用1-3小时从室温升到 $300-450^\circ\text{C}$,恒温2-6小时后;再作高温煅烧处理:用1-3小时升温到 $550-900^\circ\text{C}$,再恒温3-7小时;然后通过3-8小时降到室温;

粉碎处理:取出烧结炉中的颗粒料,在球磨、胶体磨或机械磨设备中将颗粒粉碎、分级,并过200-600目筛,得到成品。

2. 根据权利要求1所述的采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法,其特征在于, $0 < x \leq 0.003$ 。

3. 根据权利要求2所述的采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法,其特征在于, $0 < x \leq 0.0005$ 。

采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电池正极材料的制备方法,尤其涉及一种采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是性能卓越的新一代绿色环保、可再生的化学能源,目前正以其它电池所不可比拟的优势迅速占领了移动电话、笔记本电脑、小型摄像机、数码照相机、电动工具、电动汽车等应用领域,并有可能取代镉镍和氢镍电池用于航天领域。锂电池的市场将会爆发性增长已经无需置疑,电动汽车产量的快速扩张必将带动对锂电池材料的需求。

[0003] 正极材料是制造锂离子电池的关键材料之一。目前,商业化锂离子电池正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰三元复合材料和磷酸铁锂。其中钴酸锂价格昂贵、安全性能差,且对环境污染大,无法在动力电池中应用;镍钴锰三元复合材料循环稳定性差,安全性能不理想;磷酸铁锂合成的一致性差,体积比容量低,导电率差;而尖晶石型锰酸锂具有资源丰富、价格低廉、能量密度高、无污染、易回收、安全性好等优点,被认为是最具有发展前景的锂离子电池正极材料,尤其在动力电源方面的应用更具有较强的优势。

[0004] 然而,以尖晶石锰酸锂为正极材料的锂离子电池在循环时,尤其是在高温(55℃以上)条件下进行电化学循环时,存在着容量衰减问题,制约了尖晶石锰酸锂的大规模应用。锰酸锂高温容量衰减快和循环性能差的主要原因,有以下3方面:①锰酸锂深度放电的情况下发生 Jahn-Teller 效应,使晶体结构发生畸变;②锰酸锂正极材料中锰的溶解;③电解液在高温和高压下分解。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法,该方法能克服锰酸锂物理性能方面的缺陷(如振实密度低)和电化学方面的缺陷(如电导率低)、改善锰酸锂正极材料的振实密度和大倍率放电性能。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 本发明的采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法,包括步骤:

[0008] 配料:将锂源、锰源混合,混合粉体中锂元素、锰元素的摩尔比为 $1:(2-x)$, $0 < x \leq 0.03$;

[0009] 所述的锂源包括:碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂或醋酸锂中的一种或几种;

[0010] 所述的锰源包括:四氧化三锰、二氧化锰、三氧化二锰中的一种或几种;

[0011] 掺杂:将单质钪或氧化钪与所述锂源按照元素摩尔比 $x:1$ 的比例掺杂,并通过离子注入机掺杂到所述混合粉体中;

[0012] 湿法处理:将掺杂后的混合粉体溶于水或有机溶剂中,用砂磨或球磨等方式细磨 0.5-24 小时,使料浆的中值粒径达到 $0.5-10 \mu\text{m}$,并将浆料的 pH 值调到 $8.5 \sim 9.5$;

[0013] 烘干:用喷雾干燥机或闪蒸干燥机,在不超过 115°C 温度下烘干,将磨细后的浆料

制成前驱体；

[0014] 烧结：将上述前驱体在氧气气氛中，先作预处理：用 1—3 小时从室温升到 300—450℃，恒温 2—6 小时后；再作高温煅烧处理：用 1—3 小时升温到 550—900℃，再恒温 3—7 小时；然后通过 3—8 小时降到室温；

[0015] 粉碎处理：取出烧结炉中的颗粒料，在球磨、胶体磨或机械磨设备中将颗粒粉碎、分级，并过 200—600 目筛，得到成品。

[0016] 由上述本发明提供的技术方案可以看出，本发明实施例提供的采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法，由于采用过渡元素 Sc 掺杂进行改性，能克服锰酸锂物理性能方面的缺陷（如振实密度低）和电化学方面的缺陷（如电导率低）、改善锰酸锂正极材料的振实密度和大倍率放电性能；采用湿法与高温烧结的方式，原材料混合均匀，成品均匀性好；在掺杂方式上，创造性地使用了具有更易控，更高效的离子注入机的方式，这种方式即节约成本又易于控制；采用一次性分段烧结的方式，制备方法工艺简单，容易控制和操作，适用于工业化生产；将钪元素部分替代锰元素，得到电化学性能更优异的锰酸锂材料，改善电导率和大倍率放电性能

具体实施方式

[0017] 下面将对本发明实施例作进一步地详细描述。

[0018] 本发明的采用离子注入机掺杂钪的锰酸锂电池正极材料的制备方法，其较佳的具体实施方式是：

[0019] 包括步骤：

[0020] 配料：将锂源、锰源混合，混合粉体中锂元素、锰元素的摩尔比为 1:(2-x)， $0 < x \leq 0.03$ ；

[0021] 所述的锂源包括：碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂或醋酸锂中的一种或几种；

[0022] 所述的锰源包括：四氧化三锰、二氧化锰、三氧化二锰中的一种或几种；

[0023] 掺杂：将单质钪或氧化钪与上述锂源按照元素摩尔比 x:1 的比例掺杂，并通过离子注入机掺杂到上述混合粉体中；

[0024] 湿法处理：将掺杂后的混合粉体溶于水或有机溶剂中，用砂磨或球磨等方式细磨 0.5-24 小时，使料浆的中值粒径达到 0.5-10 μm，并将浆料的 pH 值调到 8.5~9.5；

[0025] 烘干：用喷雾干燥机或闪蒸干燥机，在不超过 115℃ 温度下烘干，将磨细后的浆料制成前驱体；

[0026] 烧结：将上述前驱体在氧气气氛中，先作预处理：用 1—3 小时从室温升到 300—450℃，恒温 2—6 小时后；再作高温煅烧处理：用 1—3 小时升温到 550—900℃，再恒温 3—7 小时；然后通过 3—8 小时降到室温；

[0027] 粉碎处理：取出烧结炉中的颗粒料，在球磨、胶体磨或机械磨设备中将颗粒粉碎、分级，并过 200—600 目筛，得到成品。

[0028] 上述步骤中，x 的取值范围可以是： $0 < x \leq 0.003$ ，或 $0 < x \leq 0.0005$ ，等。

[0029] 本发明用钪(Sc)掺杂的方法来调整结构、形貌、粒度及晶粒结晶度等因素，来降低电化学循环过程中的 Jahn-Teller 效应，从而提高其电化学性能。在锂离子电池正极材料，钪掺杂的锰酸锂 $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中，x 的取值范围是 $0 < x \leq 0.03$ ，也就是说材料中要含有钪，但

x 值不超过 0.03。

[0030] 实施例一：

[0031] 合成分子式为 $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的粉体。

[0032] 具体制备方法的步骤如下：

[0033] a. 称取碳酸锂 (Li_2CO_3), 锰源按 Li:Mn 摩尔比为 1:(2-0.0002) 混合, 初步混合均匀。

[0034] b. 称取掺杂材料氧化钪 (Sc_2O_3) 0.0002 摩尔 (Li:Sc 摩尔比为 1:0.0002), 利用离子注入机把氧化钪注入到上述已初步混合的粉料中。

[0035] c. 向装有去离子水的球磨罐中加入以上配料, 并加入直径 5mm 的铅球, 使球料质量比在 8:1—6:1 之间, 球磨 0.5—24 小时, 使混料的中值粒径达到 0.5—5 μm 。

[0036] d. 将上述磨细后的浆料利用喷雾干燥机得到前驱体, 注意烘干温度不能超过 115 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0037] e. 将已干燥的前驱体转移到烧结炉中, 在氧气气氛下, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持恒温 2 小时, 再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 900 $^{\circ}\text{C}$, 保持恒温 5 小时, 再自然冷却, 得到半成品。

[0038] f. 取出烧结炉中的半成品, 通过气流磨将半成品粉碎, 再将粉碎的材料过 400 目筛, 滤掉没有粉碎到的材料, 得到过筛后的成品材料。

[0039] 实施例二：

[0040] 合成分子式为 $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的粉体。

[0041] 具体制备方法的步骤如下：

[0042] a. 称取碳酸锂 (Li_2CO_3), 锰源按 Li:Mn 摩尔比为 1:(2-0.0003) 混合, 初步混合均匀。

[0043] b. 称取掺杂材料氧化钪 (Sc_2O_3) 0.0003 摩尔 (Li:Sc 摩尔比为 1:0.0003), 利用离子注入机把氧化钪注入到上述已初步混合的粉料中。

[0044] c. 向装有去离子水的球磨罐中加入以上配料, 并加入直径 5mm 的铅球, 使球料质量比在 8:1—6:1 之间, 球磨 0.5—24 小时, 使混料的中值粒径达到 0.5—5 μm 。

[0045] d. 将上述磨细后的浆料利用喷雾干燥机得到前驱体, 注意烘干温度不能超过 115 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0046] e. 将已干燥的前驱体转移到烧结炉中, 在氧气气氛下, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持恒温 2 小时, 再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 900 $^{\circ}\text{C}$, 保持恒温 5 小时, 再自然冷却, 得到半成品。

[0047] f. 取出烧结炉中的半成品, 通过气流磨将半成品粉碎, 再将粉碎的材料过 400 目筛, 滤掉没有粉碎到的材料, 得到过筛后的成品材料。

[0048] 实施例三：

[0049] 合成分子式为 $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的粉体。

[0050] 具体制备方法的步骤如下

[0051] a. 称取碳酸锂 (Li_2CO_3), 锰源按 Li:Mn 摩尔比为 1:(2-0.0005) 混合, 初步混合均匀。

[0052] b. 称取掺杂材料氧化钪 (Sc_2O_3) 0.0005 摩尔 (Li:Sc 摩尔比为 1:0.0005), 利用离

子注入机把氧化铈注入到上述已初步混合的粉料中。

[0053] c. 向装有去离子水的球磨罐中加入以上配料,并加入适量的草酸

[0054] ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),将 pH 值调到 9.0 左右,再装入直径 5mm 的锆球,使球料质量比在 8 : 1—6 : 1 之间,球磨 0.5—24 小时,使混料的中值粒径达到 0.5—5 μm 。

[0055] d. 将上述磨细后的浆料利用喷雾干燥机得到前驱体,注意烘干温度不能超过 115 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0056] e. 将已干燥的前驱体转移到烧结炉中,在氧气气氛下,以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 300 $^{\circ}\text{C}$,保持恒温 2 小时,再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 900 $^{\circ}\text{C}$,保持恒温 5 小时,再自然冷却,得到半成品。

[0057] f. 取出烧结炉中的半成品,通过气流磨将半成品粉碎,再将粉碎的材料过 400 目筛,滤掉没有粉碎到的材料,得到过筛后的成品材料。

[0058] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。