



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103794751 A

(43) 申请公布日 2014.05.14

(21) 申请号 201410029303.6

(22) 申请日 2014.01.22

(71) 申请人 南通瑞翔新材料有限公司

地址 226000 江苏省南通市经济开发区新开
南路 11 号

(72) 发明人 李兴翠 池田一崇 王剑锋

陈静波 许国干 周罗成

(51) Int. Cl.

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种锰酸锂基锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锰酸锂基锂离子电池正极材料及其制备方法,所述锰酸锂基锂离子电池正极材料将不同粒径的改性的锰酸锂混合,再经过表面修饰而得锰酸锂成品。本发明通过大小粒径锰酸锂混合来提高锰酸锂材料的体积容量,实现高密度化、高容量化,通过掺杂改性或包覆等表面处理实现锰酸锂基材料的结构稳定性,提高材料的循环性能和高温性能。

1. 一种锰酸锂基锂离子电池正极材料,其特征在于:所述锰酸锂基锂离子电池正极材料将不同粒径的改性的锰酸锂混合,再经过表面修饰而得锰酸锂成品。

2. 根据权利要求1所述的锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

(1) 制备 D50 小于 30 微米的含有掺杂剂 M 的锰酸锂材料 A:将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M 按照一定比例进行混合,混合方法为干式混合或湿式混合,其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.46 ~ 0.65,掺杂剂 M 的掺量为物质 A 的 0.01 ~ 10 wt%;将混合均匀的物料进行烧结,烧结主温度控制在 500°C ~ 1250°C,主温区烧结时间为 5 ~ 45 h,整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行,通气量控制范围为 2 ~ 40m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂半成品 A;

(2) 制备 D50 小于 A 的含有掺杂剂 M' 的锰酸锂材料 B:将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M' 按照一定比例进行混合,混合方法为干式混合或湿式混合,其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.46 ~ 0.65,掺杂剂 M' 的掺量为物质 B 的 0.01 ~ 10 wt%;将混合均匀的物料进行烧结,烧结主温度控制在 550°C ~ 1250°C,主温区烧结时间为 5 ~ 45h,整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行,通气量控制范围为 2 ~ 40m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂半成品 B;

(3) 将两种物质混合,B 的加入量为 A 物质的质量的 1 ~ 50wt%,并且混合之后的物质的粒度分布呈现出双峰粒度分布,混合方式为湿式混合或者干式混合;

(4) 将步骤(3)得到的混合均匀的锰酸锂进行包覆,所用的包覆材料为 N,其掺量为锰酸锂总量的 0.01 ~ 20wt%,所用的包覆方法为干式包覆、湿式包覆或共沉淀包覆;

(5) 将包覆好的锰酸锂进行烧结,采用分段式多温区烧结,烧结主温度控制在 400°C ~ 1150°C,主温度的烧结时间为 4 ~ 35 h,整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行,通气量控制范围为 2 ~ 30 m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分散、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂成品。

3. 根据权利要求2所述的锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)和步骤(2)中中锰源物质选自为二氧化锰、四氧化三锰、氢氧化锰或二氧化三锰的一种或者多种的混合物,D50 在 2 ~ 30 μm 之间。

4. 根据权利要求2所述的锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤(1)和步骤(2)中涉及的锂源物质选自为氢氧化锂、碳酸锂、草酸锂中的一种或多种的混合物。

5. 根据权利要求2所述的锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的掺杂剂 M 和步骤(2)中的掺杂剂 M' 均可以选自掺杂阳离子、掺杂阴离子或掺杂阳离子与掺杂阴离子的混合物,掺杂的阳离子为第一过渡元素(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、第二过渡元素(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、碱土元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)和稀土元素(La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)的氧化物、卤化物、氢氧化物、金属有机物、碳酸盐、碱式碳酸盐、草酸盐、磷酸盐、硅酸盐、柠檬酸盐、水杨酸盐、乙酸盐、甲酸盐或与其他金属元素的复合氧化物的一种或者多种的混合物,掺杂的阴离子选自元素 F、B 的金属化合物的一种或者多种的混合物。

6. 根据权利要求2所述的锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所

述步骤(4)中的包覆材料N选自为第一过渡元素(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、第二过渡元素(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、碱土元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)和稀土元素(La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)氧化物、卤化物、氢氧化物、金属有机物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐磷酸盐、硅酸盐、柠檬酸盐或与其他金属元素的复合氧化物的一种或者多种的混合物。

7. 根据权利要求2所述的锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中的包覆材料N为元素F的金属化合物或元素F的金属化合物与上述掺杂剂M中所提及的物质一种或多种的混合物。

一种锰酸锂基锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料及其制备,尤其涉及一种高密度锰酸锂基正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着科技的高速发展,锂离子电池的发展和应用也越来越广泛,对锂离子电池的要求要相应地逐步在提高。由于锰酸锂具备安全性能好、耐过充性能佳、大电流充放电性能优越、环境友好等优点,且锰资源丰富、价格低廉,因此,锰酸锂成为了动力锂离子电池的首选材料之一。但是锰酸锂由于自身存在的缺点,如体积容量低、循环衰减快、高温性能不佳等,制约了该材料的发展,

鉴于锰酸锂的发展优势及其存在的缺点,确有必要提供一种高密度锰酸锂基正极材料,使其不仅具备容量高,循环性能佳的优点,而且具备高温性能优越的优点。

发明内容

[0003] 发明目的:本发明的目的是为了弥补现有技术的不足,提供了一种高密度锰酸锂基正极材料及其制备方法。

[0004] 本发明采用的技术方案:

一种高密度锰酸锂基锂离子电池正极材料,所述锰酸锂基锂离子电池正极材料将大、小不同粒径的改性的锰酸锂混合,再经过表面修饰而得锰酸锂成品。

[0005] 本发明所述的一种锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

(1) 制备 D50 小于 30 微米的含有掺杂剂 M 的锰酸锂材料 A:将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M 按照一定比例进行混合,混合方法为干式混合或湿式混合,其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.46 ~ 0.65,掺杂剂 M 的掺量为物质 A 的 0.01 ~ 10 wt%;将混合均匀的物料进行烧结,烧结主温度控制在 500°C ~ 1250°C,主温区烧结时间为 5 ~ 45 h,整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行,通气量控制范围为 2 ~ 40m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂半成品 A。

[0006] (2) 制备 D50 小于 A 的含有掺杂剂 M' 的锰酸锂材料 B:将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M' 按照一定比例进行混合,混合方法为干式混合或湿式混合,其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.46 ~ 0.65,掺杂剂 M' 的掺量为物质 B 的 0.01 ~ 10 wt%;将混合均匀的物料进行烧结,烧结主温度控制在 550°C ~ 1250°C,主温区烧结时间为 5 ~ 45h,整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行,通气量控制范围为 2 ~ 40m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂半成品 B。

[0007] (3) 将两种物质混合, B 的加入量为 A 物质的质量的 1 ~ 50wt%,并且混合之后的物质的粒度分布呈现出双峰粒度分布,混合方式为湿式混合或者干式混合;

(4) 将步骤(3)得到的混合均匀的锰酸锂进行包覆,所用的包覆材料为 N,其掺量为锰

酸锂总量的 0.01 ~ 20wt%，所用的包覆方法为干式包覆、湿式包覆或共沉淀包覆。

[0008] (5) 将包覆好的锰酸锂进行烧结，采用分段式多温区烧结，烧结主温度控制在 400℃ ~ 1150℃，主温度的烧结时间为 4 ~ 35 h，整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行，通气量控制范围为 2 ~ 30 m³/h，将烧结后的物料经破碎、粉碎、分散、分级、除铁、过筛等工艺处理，得到所需的钴酸锂成品。

[0009] 所述步骤步骤(1)和步骤(2)中中锰源物质选自为二氧化锰、四氧化三锰、氢氧化锰或二氧化三锰的一种或者多种的混合物，D50 在 2 ~ 30 μm 之间。

[0010] 所述的步骤(1)和步骤(2)中涉及的锂源物质选自为氢氧化锂、碳酸锂、草酸锂中的一种或多种的混合物。

[0011] 所述步骤(1)中的掺杂剂 M 和步骤(2)中的掺杂剂 M' 均可以选自掺杂阳离子、掺杂阴离子或掺杂阳离子与掺杂阴离子的混合物，掺杂的阳离子为第一过渡元素(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、第二过渡元素(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、碱土元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)和稀土元素(La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)的氧化物、卤化物、氢氧化物、金属有机物、碳酸盐、碱式碳酸盐、草酸盐、磷酸盐、硅酸盐、柠檬酸盐、水杨酸盐、乙酸盐、甲酸盐或与其他金属元素的复合氧化物的一种或者多种的混合物，掺杂的阴离子选自元素 F、B 的金属化合物的一种或者多种的混合物。

[0012] 所述步骤(4)中的包覆材料 N 选自为第一过渡元素(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、第二过渡元素(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、碱土元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)和稀土元素(La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)氧化物、卤化物、氢氧化物、金属有机物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐、磷酸盐、硅酸盐、柠檬酸盐或与其他金属元素的复合氧化物的一种或者多种的混合物。

[0013] 所述步骤(4)中的包覆材料 N 为元素 F 的金属化合物或元素 F 的金属化合物与上述掺杂剂 M 中所提及的物质一种或多种的混合物。

[0014] 有益效果：与现有技术相比，本发明所带来的有益效果是：本发明通过大小粒径锰酸锂混合来提高锰酸锂材料的体积容量，实现高密度化、高容量化，通过掺杂改性或包覆等表面处理实现锰酸锂基材料的结构稳定性，提高材料的循环性能和高温性能。经试验测试得知，首次放电比容量可达 110mAh/g 以上，高温 45℃ 条件下，经 100 个循环容量保持率达 93% 以上，60℃ 容量保持率达 91.5% 以上，70℃ 容量保持率达 85.6% 以上。

具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明：

综述，以下所述实施例中，步骤(1)和步骤(2)中锰源物质选自为二氧化锰、四氧化三锰、氢氧化锰或二氧化三锰的一种或者多种的混合物，D50 在 2 ~ 26 μm 之间。

[0016] 步骤(1)和步骤(2)中涉及的锂源物质选自为氢氧化锂、碳酸锂、草酸锂中的一种或多种的混合物。

[0017] 步骤(1)中的掺杂剂 M 和步骤(2)中的掺杂剂 M' 均可以选自掺杂阳离子、掺杂阴离子或掺杂阳离子与掺杂阴离子的混合物，掺杂的阳离子为第一过渡元素(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、第二过渡元素(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、碱土元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)和稀土元素(La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)的氧化物、卤化物、氢

氧化物、金属有机物、碳酸盐、碱式碳酸盐、草酸盐、磷酸盐、硅酸盐、柠檬酸盐、水杨酸盐、乙酸盐、甲酸盐或与其他金属元素的复合氧化物的一种或者多种的混合物，掺杂的阴离子选自元素 F、B 的金属化合物的一种或者多种的混合物。

[0018] 步骤(4)中的包覆材料 N 选自为第一过渡元素(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、第二过渡元素(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、碱土元素(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)和稀土元素(La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)氧化物、卤化物、氢氧化物、金属有机物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐磷酸盐、硅酸盐、柠檬酸盐或与其他金属元素的复合氧化物的一种或者多种的混合物。

[0019] 步骤(4)中的包覆材料 N 为元素 F 的金属化合物或元素 F 的金属化合物与上述掺杂剂 M 中所提及的物质一种或多种的混合物。

[0020] 实施例 1

一种锰酸锂基锂离子电池正极材料，所述锰酸锂基锂离子电池正极材料将不同粒径的改性的锰酸锂混合，再经过表面修饰而得锰酸锂成品。

[0021] 一种锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法，具体包括如下步骤：

(1)制备 D50 小于 30 微米的含有掺杂剂 M 的锰酸锂材料 A：将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M 按照一定比例进行混合，混合方法为干式混合，其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.46，掺杂剂 M 的掺量为物质 A 的 0.01 wt%；将混合均匀的物料进行烧结，烧结主温度控制在 500℃，主温区烧结时间为 5 h，整个烧结过程是在空气氛围下进行，通气量控制范围为 2m³/h，将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理，得到所需的锰酸锂半成品 A；

(2)制备 D50 小于 A 的含有掺杂剂 M' 的锰酸锂材料 B：将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M' 按照一定比例进行混合，混合方法为干式混合，其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.46，掺杂剂 M' 的掺量为物质 B 的 0.01 wt%；将混合均匀的物料进行烧结，烧结主温度控制在 550℃，主温区烧结时间为 5h，整个烧结过程是在空气氛围下进行，通气量控制范围为 2m³/h，将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理，得到所需的锰酸锂半成品 B；

(3)将两种物质混合，B 的加入量为 A 物质的质量的 1wt%，并且混合之后的物质的粒度分布呈现出双峰粒度分布，混合方式为湿式混合；

(4)将步骤(3)得到的混合均匀的锰酸锂进行包覆，所用的包覆材料为 N，其掺量为锰酸锂总量的 0.01wt%，所用的包覆方法为干式包覆；

(5)将包覆好的锰酸锂进行烧结，采用分段式多温区烧结，烧结主温度控制在 400℃，主温度的烧结时间为 4h，整个烧结过程是在空气氛围下进行，通气量控制范围为 2m³/h，将烧结后的物料经破碎、粉碎、分散、分级、除铁、过筛等工艺处理，得到所需的锰酸锂成品。

[0022] 实施例 2：

一种锰酸锂基锂离子电池正极材料，所述锰酸锂基锂离子电池正极材料将不同粒径的改性的锰酸锂混合，再经过表面修饰而得锰酸锂成品。

[0023] 一种锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法，具体包括如下步骤：

(1)制备 D50 小于 30 微米的含有掺杂剂 M 的锰酸锂材料 A：将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M 按照一定比例进行混合，混合方法为湿式混合，其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.65，掺杂剂 M 的掺量为物质 A 的 10 wt%；将混合均匀的物料进行烧结，烧结主温度控制在 1250℃，主温区烧结时间为 45 h，整个烧结过程是在氧气氛围下进行，通气量控制范围为 40m³/h，将烧结

后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂半成品 A;

(2)制备 D50 小于 A 的含有掺杂剂 M' 的锰酸锂材料 B:将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M' 按照一定比例进行混合,混合方法为湿式混合,其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.65,掺杂剂 M' 的掺量为物质 B 的 10 wt%;将混合均匀的物料进行烧结,烧结主温度控制在 1250℃,主温区烧结时间为 45h,整个烧结过程是在氧气氛围下进行,通气量控制范围为 40m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂半成品 B;

(3)将两种物质混合,B 的加入量为 A 物质的质量的 50wt%,并且混合之后的物质的粒度分布呈现出双峰粒度分布,混合方式为干式混合;

(4)将步骤(3)得到的混合均匀的锰酸锂进行包覆,所用的包覆材料为 N,其掺量为锰酸锂总量的 20wt%,所用的包覆方法为湿式包覆;

(5)将包覆好的锰酸锂进行烧结,采用分段式多温区烧结,烧结主温度控制在 1150℃,主温度的烧结时间为 35 h,整个烧结过程是在氧气氛围下进行,通气量控制范围为 30 m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分散、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的钴酸锂成品。

[0024] 实施例 3

一种锰酸锂基锂离子电池正极材料,所述锰酸锂基锂离子电池正极材料将不同粒径的改性的锰酸锂混合,再经过表面修饰而得锰酸锂成品。

[0025] 一种锰酸锂基锂离子电池正极材料的制备方法,具体包括如下步骤:

(1)制备 D50 小于 30 微米的含有掺杂剂 M 的锰酸锂材料 A:将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M 按照一定比例进行混合,混合方法为干式混合,其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.55,掺杂剂 M 的掺量为物质 A 的 7 wt%;将混合均匀的物料进行烧结,烧结主温度控制在 850℃,主温区烧结时间为 35 h,整个烧结过程是在空气氛围下进行,通气量控制范围为 30m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂半成品 A;

(2)制备 D50 小于 A 的含有掺杂剂 M' 的锰酸锂材料 B:将锰源物质、锂源物质和掺杂剂 M' 按照一定比例进行混合,混合方法为湿式混合,其中 Li、Mn 的摩尔比为 0.55,掺杂剂 M' 的掺量为物质 B 的 8 wt%;将混合均匀的物料进行烧结,烧结主温度控制在 590℃,主温区烧结时间为 36h,整个烧结过程是在空气或者氧气氛围下进行,通气量控制范围为 34m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的锰酸锂半成品 B;

(3)将两种物质混合,B 的加入量为 A 物质的质量的 39wt%,并且混合之后的物质的粒度分布呈现出双峰粒度分布,混合方式为干式混合;

(4)将步骤(3)得到的混合均匀的锰酸锂进行包覆,所用的包覆材料为 N,其掺量为锰酸锂总量的 13wt%,所用的包覆方法为共沉淀包覆;

(5)将包覆好的锰酸锂进行烧结,采用分段式多温区烧结,烧结主温度控制在 950℃,主温度的烧结时间为 25 h,整个烧结过程是在氧气氛围下进行,通气量控制范围为 20 m³/h,将烧结后的物料经破碎、粉碎、分散、分级、除铁、过筛等工艺处理,得到所需的钴酸锂成品。