



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102368555 B

(45) 授权公告日 2013.04.10

(21) 申请号 201110319509.9

(22) 申请日 2011.10.19

(73) 专利权人 桑德集团有限公司

地址 100081 北京市海淀区北下关街道皂君
庙甲7号

(72) 发明人 李国星 杨福庆 文一波 王凯
涂国营

(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)

(56) 对比文件

CN 1364144 A, 2002.08.14, 权利要求 1.

JP 特开 2002-170566 A, 2002.06.14, 权利
要求 3.

赵桂网 等. 稀土钪掺杂层状锰酸锂正极材

料的制备与性能.《稀有金属材料与工程》.2008,
第 37 卷(第 4 期),709.

徐茶清 等. 尖晶石型 LiMn₂O₄ 的溶胶凝胶
法制备.《东北大学学报》.2004, 第 25 卷(第 10
期),998.

H. X. Zong et al. Synthesis and
electrochemical properties of
yttrium-doped LiMn_{0.98}Y_{0.02}O₂ for lithium
secondary batteries.《J Solid State
Electrochem》.2006, 第 11 卷 195-196.

何向明 等. 球形尖晶石 LiMn₂O₄ 掺杂钪的
性能研究.《化学学报》.2005, 第 63 卷(第 19
期),1854.

审查员 韩建华

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种稀土钪掺杂的锰酸锂电池正极材料的制
备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种稀土钪掺杂的锰酸锂电池
正极材料的制备方法。掺钪锰酸锂中包含有尖晶
石型锰酸锂和稀土元素钪,其中元素钪在掺钪锰
酸锂中的质量百分比为 0.1~1.5%。方法是:将
锂盐、锰盐、钪盐溶解在去离子水中,在 80-110℃
下真空干燥 8-16 小时,将干凝胶研磨成粉末,放
在马弗炉中 300-500℃保温 4-5 小时,将该前驱体
研磨,放在马弗炉中缓慢加热至 300-500℃并保
温 4-12 小时,然后升温至 700-850℃煅烧 6-12 小
时即得产物。本发明提供了一种产品组成明显不
同于现有锰酸锂产品的稀土钪掺杂的锰酸锂,改
性后的锰酸锂具有更好的循环性能和更高的稳定
性。

1. 一种稀土钷掺杂的锰酸锂电池正极材料的制备方法,其特征在于,制备方法如下:

将锂盐、锰盐按摩尔比为 1.0 ~ 1.1:2 的比例混合,再加入钷盐获得锂锰钷混合物,所述的钷盐为硝酸钷或氯化钷,所述钷元素在掺钷锰酸锂中的质量百分比为 0.1 ~ 1.5%,将所述锂锰钷混合物用去离子水溶解,充分搅拌,升温至 70 ~ 80°C 获得锂锰钷混合溶液;

称取与锰盐同摩尔量的络合剂,溶于去离子水中,在不断搅拌条件下,将所得络合剂溶液缓慢滴加到所述锂锰钷混合溶液中,获得锂锰钷络混合溶液;

向步骤锂锰钷络混合溶液中加入 25% 的浓氨水,调节溶液的 pH 值至 7 ~ 8,并在 70 ~ 80°C 条件下加热 2 ~ 6 小时,得到湿凝胶;

将所述湿凝胶在 80 ~ 110°C 条件下真空干燥 8 ~ 16 小时,去除水分得到蓬松的干凝胶;

将所述干凝胶研磨成粉末,放在马弗炉中在 300 ~ 500°C 条件下保温 4 ~ 5 小时,分解有机物得到前驱体;

将所述前驱体研磨成粉末,放在马弗炉中缓慢加热至 300 ~ 500°C 并保温 4 ~ 12 小时,然后升温至 700 ~ 850°C 煅烧 6 ~ 12 小时,自然冷却至室温,研磨成粉末即所述锰酸锂电池正极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的锰酸锂电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述的锂盐为醋酸锂或硝酸锂。

3. 根据权利要求 1 所述的锰酸锂电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述的锰盐为醋酸锰或氯化锰。

4. 根据权利要求 1 所述的锰酸锂电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述络合剂为柠檬酸或甘氨酸。

一种稀土钇掺杂的锰酸锂电池正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土钇掺杂的锰酸锂电池正极材料的制备方法,属于锂电池正极材料制备方法技术领域。

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。尖晶石锰酸锂高温容量衰减快和循环性能差的主要原因,有以下三方面:①锰酸锂深度放电的情况下发生Ja小时n-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] 本发明的目的是为了解决现有尖晶石锰酸锂为正极材料的锂离子电池在循环时,尤其是在高温条件下进行电化学循环时,存在着容量衰减的问题,进而提供一种稀土钇掺杂的锰酸锂电池正极材料的制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种稀土钇掺杂的锰酸锂电池正极材料的制备方法,其制备方法如下:

[0008] 将锂盐、锰盐按摩尔比为1.0~1.1:2的比例混合,再加入钇盐获得锂锰钇混合物,将所述锂锰钇混合物用去离子水溶解,充分搅拌,升温至70~80℃获得锂锰钇混合溶液;

[0009] 称取与锰盐同摩尔量的络合剂,溶于去离子水中,在不断搅拌条件下,将所得络合剂溶液缓慢滴加到所述锂锰钇混合溶液中,获得锂锰钇络混合溶液;

[0010] 向步骤锂锰钇络混合溶液中加入25%的浓氨水,调节溶液的pH值至7~8,并在70~80℃条件下加热2~6小时,得到湿凝胶;

[0011] 将所述湿凝胶在80~110℃条件下真空干燥8~16小时,去除水分得到蓬松的干凝胶;

[0012] 将所述干凝胶研磨成粉末,放在马弗炉中在 300 ~ 500℃条件下保温 4 ~ 5 小时,分解有机物得到前驱体;

[0013] 将所述前驱体研磨成粉末,放在马弗炉中缓慢加热至 300 ~ 500℃并保温 4 ~ 12 小时,然后升温至 700 ~ 850℃煅烧 6 ~ 12 小时,自然冷却至室温,研磨成粉末即所述锰酸锂电池正极材料。

[0014] 本发明的有益效果:与现有技术相比,本发明方法简单、原料易得、效率高,且提供了一种产品组成明显不同于现有锰酸锂产品的稀土钇掺杂的锰酸锂;掺钇锰酸锂中包含有尖晶石型锰酸锂和稀土元素钇,由于钇的加入,非常有效地抑制了容量的衰减,使得改性后的锰酸锂具有更好的循环性能和更高的稳定性。

具体实施方式

[0015] 下面将对本发明做进一步的详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式,但本发明的保护范围不限于下述实施例。

[0016] 本实施例所涉及的一种稀土钇掺杂的锰酸锂电池正极材料的制备方法如下:

[0017] (1) 将锂盐、锰盐按 Li : Mn 摩尔比为 (1.0 ~ 1.1) : 2 混合,再加入钇盐(按所述掺杂元素所占的质量分数比例加入),将它们用去离子水溶解,充分搅拌,升温至 70 ~ 80℃;

[0018] (2) 称取与锰盐同摩尔量的络合剂,溶于去离子水中;在不断搅拌条件下,将所得络合剂溶液缓慢滴加到步骤(1)所得的混合溶液中;

[0019] (3) 向步骤(2)的混合液中加入 25%的浓氨水,调节溶液的 pH 值至 7 ~ 8,70 ~ 80℃条件下加热 2 ~ 6 小时,得到湿凝胶;

[0020] (4) 将湿凝胶在 80 ~ 110℃条件下真空干燥 8 ~ 16 小时,去除水分得到蓬松的干凝胶;

[0021] (5) 将干凝胶研磨成粉末,放在马弗炉中在 300 ~ 500℃条件下保温 4 ~ 5 小时,分解有机物得到前驱体;

[0022] (6) 将前驱体研磨成粉末,放在马弗炉中缓慢加热至 300 ~ 500℃并保温 4 ~ 12 小时,然后升温至 700 ~ 850℃煅烧 6 ~ 12 小时,自然冷却至室温,研磨成粉末即得产物。

[0023] 其中的锂盐可以为醋酸锂或硝酸锂,锰盐可以为醋酸锰或氯化锰,钇盐可以为硝酸钇或氯化钇,络合剂可以为柠檬酸或甘氨酸,元素钇在掺钇锰酸锂中的质量百分比可以为 0.1 ~ 1.5%。

[0024] 为详细说明本具体实施方式提供的稀土钇掺杂的锰酸锂电池正极材料的制备方法,下面以三个实施例进行说明。

[0025] 实施例一:

[0026] (1) 将醋酸锂、醋酸锰、硝酸钇按 Li : Mn : Y 摩尔比为 1.03 : 1.98 : 0.02 混合(其中,掺杂元素钇在掺钇锰酸锂中的理论质量百分比为 1.0%),将它们用去离子水溶解,充分搅拌,升温至 75℃;

[0027] (2) 称取与醋酸锰同摩尔量的柠檬酸,溶于去离子水中;在不断搅拌条件下,将所得络合剂溶液缓慢滴加到步骤(1)所得的混合溶液中;

[0028] (3) 向步骤(2)的混合液中加入 25%的浓氨水,调节溶液的 pH 值至 8,70℃条件下

加热 4 小时,得到湿凝胶;

[0029] (4) 将湿凝胶在 80℃条件下真空干燥 10 小时,去除水分得到蓬松的干凝胶;

[0030] (5) 将干凝胶研磨成粉末,放在马弗炉中 350℃条件下保温 5 小时,分解有机物得到前驱体;

[0031] (6) 将前驱体研磨成粉末,放在马弗炉中缓慢加热至 350℃并保温 8 小时,然后升温至 750℃煅烧 10 小时,自然冷却至室温,研磨成粉末即得产物。

[0032] 实施例二:

[0033] (1) 将硝酸锂、醋酸锰、硝酸钇按 Li : Mn : Y 摩尔比为 1.05 : 1.99 : 0.01 混合(其中,掺杂元素钇在掺钇锰酸锂中的理论质量百分比为 0.5%),将它们用去离子水溶解,充分搅拌,升温至 80℃;

[0034] (2) 称取与醋酸锰同摩尔量的甘氨酸,溶于去离子水中;在不断搅拌条件下,将所得络合剂溶液缓慢滴加到步骤(1)所得的混合溶液中;

[0035] (3) 向步骤(2)的混合液中加入 25%的浓氨水,调节溶液的 pH 值至 8,80℃条件下加热 3 小时,得到湿凝胶;

[0036] (4) 将湿凝胶在 100℃条件下真空干燥 8 小时,去除水分得到蓬松的干凝胶;

[0037] (5) 将干凝胶研磨成粉末,放在马弗炉中 400℃条件下保温 4.5 小时,分解有机物得到前驱体;

[0038] (6) 将前驱体研磨成粉末,放在马弗炉中缓慢加热至 500℃并保温 6 小时,然后升温至 800℃煅烧 6 小时,自然冷却至室温,研磨成粉末即得产物。

[0039] 实施例三:

[0040] (1) 将醋酸锂、氯化锰、氯化钇按 Li : Mn : Y 摩尔比为 1.05 : 1.998 : 0.002 混合(其中,掺杂元素钇在掺钇锰酸锂中的理论质量分数为 0.1%),将它们用去离子水溶解,充分搅拌,升温至 75℃;

[0041] (2) 称取与醋酸锰同摩尔量的柠檬酸,溶于去离子水中;在不断搅拌条件下,将所得络合剂溶液缓慢滴加到步骤(1)所得的混合溶液中;

[0042] (3) 向步骤(2)的混合液中加入 25%的浓氨水,调节溶液的 pH 值至 8,80℃条件下加热 4 小时,得到湿凝胶;

[0043] (4) 将湿凝胶在 110℃条件下真空干燥 8 小时,去除水分得到蓬松的干凝胶;

[0044] (5) 将干凝胶研磨成粉末,放在马弗炉中 450℃条件下保温 5 小时,分解有机物得到前驱体;

[0045] (6) 将前驱体研磨成粉末,放在马弗炉中缓慢加热至 500℃并保温 6 小时,然后升温至 800℃煅烧 10 小时,自然冷却至室温,研磨成粉末即得产物。

[0046] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,这些具体实施方式都是基于本发明整体构思下的不同实现方式,而且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揭露的技术范围内,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。