



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1765749 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200510104031.2

(22) 申请日 2005.09.15

(30) 优先权数据

102004044557.5 2004.09.15 DE

(73) 专利权人 户田工业欧洲有限公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 S·阿尔布雷希特 M·克鲁夫特

A·奥尔布里希 S·马尔库斯

W·维措雷克 T·麦莱奥德

S·西迪奎 R·罗普斯 堀浩文

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 卢新华 李连涛

(56) 对比文件

US 6306787 B1, 2001.10.23, 全文.

JP 11016752 A, 1999.01.22, 全文.

JP 2001-106534 A, 2001.04.17, 全文.

审查员 李劼

(51) Int. Cl.

C01F 7/14 (2006.01)

C01G 51/04 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

H01M 4/52 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

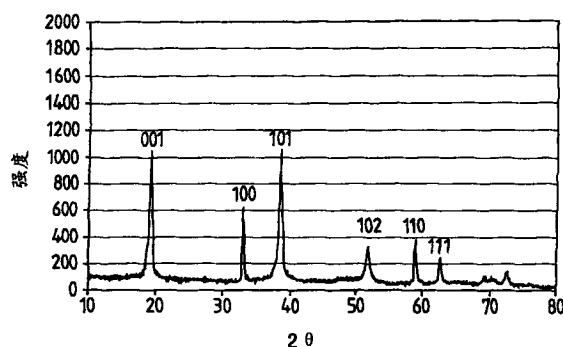
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

混合金属氢氧化物以及它们的制备和用途

(57) 摘要

包含金属镍、钴和铝的粉末状混合金属氢氧化物,其中粉末颗粒具有氢氧化镍/氢氧化钴的核,其表面上涂有非晶态氢氧化铝。一种通过在有镍/钴混合氢氧化物存在的情况下在管式反应器内沉淀氢氧化铝来连续制备所述混合金属氢氧化物的方法。混合金属氢氧化物在制备二次电池阳极活性材料中的应用。



1. 含金属镍、钴和铝的混合金属氢氧化物,特征在于该混合金属氢氧化物是粉末状的,其中粉末颗粒具有氢氧化镍 / 氢氧化钴的核,其表面上涂有非晶态氢氧化铝。

2. 权利要求 1 的混合金属氢氧化物,特征在于该混合金属氢氧化物包含 50-93mol% Ni、5-30mol% Co 和 2-20mol% Al,上述含量在各种情况下均基于 Ni、Co 和 Al 的总量计。

3. 通过在存在含钴氢氧化镍的情况下沉淀氢氧化铝来制备权利要求 1 或 2 的混合金属氢氧化物的方法,其特征在于,

a) 将含钴氢氧化镍的水悬浮液和碱金属铝酸盐的水溶液连续进料到管式反应器中,和

b) 在流过管式反应器时中和所述悬浮液和溶液的混合物,由此将碱金属铝酸盐转化为氢氧化铝,

其中,在含钴氢氧化镍的水悬浮液中含钴氢氧化镍的含量为 0.1-1.8mol/l,在碱金属铝酸盐的水溶液中碱金属铝酸盐浓度为 1-10mol/l,且其中通入反应器的酸量使得在酸进料到管式反应器之后,反应混合物的 pH 在反应温度下为 7-8.5,且其中在管式反应器内的停留时间少于 5 分钟,且所述方法在 10-60°C 的温度下进行。

4. 权利要求 3 的方法,特征在于将铝酸钠用作碱金属铝酸盐。

5. 权利要求 3 或 4 的方法,特征在于含钴氢氧化镍的悬浮液通过第一入口进料给管式反应器,而碱金属铝酸盐的水溶液通过位于第一入口下游方向的第二入口加入管式反应器中。

6. 权利要求 3 或 4 的方法,特征在于含钴氢氧化镍悬浮液和碱金属铝酸盐溶液的混合物的中和是通过管式反应器在含钴氢氧化镍悬浮液和碱金属铝酸盐溶液已经完全混合处的一个入口向管式反应器内加入酸来进行的。

7. 权利要求 1 或 2 的混合金属氢氧化物在制备二次电池正极活性材料的起始组合物中的应用,特征在于加入了锂化合物并与混合金属氢氧化物混合。

8. 权利要求 1 或 2 的混合金属氢氧化物在制备二次电池正极活性材料中的应用,特征在于锂化合物被加入混合金属氢氧化物中并与之混合,并且以这种方式获得的起始组合物在含氧气氛下在 450-900°C 的温度下煅烧。

混合金属氢氧化物以及它们的制备和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于金属镍、钴和铝的粉末状混合金属氢氧化物,其中粉末颗粒具有氢氧化镍 / 氢氧化钴的核,在其表面上沉积有非晶态氢氧化铝。本发明进一步涉及一种通过在有镍 / 钴混合氢氧化物存在的情况下在管式反应器内沉淀氢氧化铝来连续制备所述混合金属氢氧化物的方法,还涉及所述混合金属氢氧化物在制备二次电池正极活性材料中的应用。

背景技术

[0002] 由于便携电子设备的日益逐渐小型化,近年来对充当上述设备能源的更小更轻的二次电池的需求也在高速增长。

[0003] 现已发现,特别是使用锂二次电池可以实现高能量密度。这类二次电池的特点在于其活性材料可以可逆地嵌入和释放锂离子的正极。锂离子的嵌入发生在活性材料晶格的某些层中,并且当晶格的层结构中缺陷越少时进行得更有效率。

[0004] 特别是 LiCoO_2 能被成功地用作所述活性材料。 LiCoO_2 以非常稳定的晶体结构而突出,由它可以制造出在 3.7V 的平均电位下 LiCoO_2 达到约 150mAh/g 的放电容量的二次电池。由于钴的成本很高,所以人们在积极寻找可能的甚至能提供更大放电容量的替代活性材料。在这方面 LiNiO_2 引起了很大关注,因为据发现使用了 LiNiO_2 时,可以获得超过 200mAh/g 的放电容量。不过,与 LiCoO_2 相比, LiNiO_2 对晶体结构中的缺陷的发生明显地要更加敏感,因此使用 LiNiO_2 时不能达到足够高的循环稳定性。

[0005] 因此有人提出了使用含有除镍之外的其它金属的材料作活性材料 LiNiO_2 。特别是,已经证明掺杂钴和铝是有利的。由此,掺杂钴和铝能增加热稳定性。不过,铝对于放电容量没有贡献,因此应当添加得很少以能获得期望的稳定性提高,避免不必要的重量增加。在这方面,铝均匀地分布在活性材料中是决定性的。

[0006] 在活性材料的制备中,通常会将锂化合物与期望的金属组分的氢氧化物混合并对混合物进行煅烧。金属组分在活性材料晶格中的均匀分布很大程度上依赖于在要煅烧的混合物中组分已经达到了怎样好的均匀分布。据发现,锂化合物、镍组分、钴组分和铝组分的常规混合和研磨并不适于可靠地均匀混合大量的材料。

[0007] 因此已经有人尝试了使用其中金属已经均匀分布的混合金属氢氧化物,而不是期望金属组分的简单氢氧化物。从而,通过共沉淀得到了其中金属均匀分布在一种固溶体中的混合氢氧化镍 / 氢氧化钴。另一方面,包含镍和铝的混合金属氢氧化物的共沉淀存在困难,因为随着铝添加量的增加,所形成的共沉淀物的过滤性降低,并且在共沉淀过程中使用的金属盐阴离子的脱除也成为问题。

[0008] 因此 JP11-016752 提出了从氢氧化镍或氢氧化镍 / 氢氧化钴开始并在其上沉积氢氧化铝。为此,一种碱金属铝酸盐首先溶入含有任选含钴的氢氧化镍的悬浮液中。然后通过滴加酸中和强碱性的悬浮液,由此形成(通过沉淀)混合和吸附在氢氧化镍表面上的氢氧化铝。在此步骤中对悬浮液进行强烈搅拌。在酸的添加完成之后,将混合物再搅拌约 30

分钟,然后滤出和干燥沉淀。如此获得的沉淀被再分散到水中、冲洗并最后再次干燥。由于在沉淀反应器中的长停留时间,所以要求固体在悬浮液中的浓度很高并进行强烈搅拌,颗粒受到强烈摩擦,因此存在已经吸附的氢氧化铝颗粒被部分地从氢氧化镍表面剥离的危险。在沉淀反应器中的长停留时间和通过滴加酸而导致的 pH 值的非常缓慢变化还使得可以形成不同晶体结构或形态的氢氧化铝颗粒。铝化合物非常缓慢的达到和超过饱和浓度,因此可以形成高结晶度的相对较大的氢氧化铝颗粒。这导致在随后的混合金属氢氧化物与锂化合物的热反应中铝很难扩散到混合金属氢氧化物颗粒的核内。存在形成不希望有的铝酸锂相如 Li_5AlO_4 和 LiAlO_2 的危险,不能确保铝在所形成的材料中的一致地均匀分布。

[0009] JP2001-106534A1 也公开了用作制备二次电池阳极活性材料的起始物料的混合金属氢氧化物。共沉淀氢氧化镍 / 氢氧化钴被再次用作起始物料,并涂有氢氧化铝。涂覆是在反应塔中通过添加硝酸铝溶液来进行。pH 被调节至弱碱性,因此硝酸铝被转化成氢氧化铝,沉积在氢氧化镍 / 氢氧化钴的表面。涂覆同样是在搅拌下进行的,由此在此步骤中经涂覆的颗粒受到强烈的机械应力,因而存在氢氧化铝从氢氧化镍 / 氢氧化钴表面脱离的危险。在搅拌的反应塔中的反应条件又导致了长停留时间和高结晶度的氢氧化铝颗粒的形成。在如此获得的材料中,铝由此在随后的混合金属氢氧化物和锂化合物的热反应中很难扩散到混合金属氢氧化物颗粒的核内,因此不能确保铝在所形成的材料中的均匀分布。

发明内容

[0010] 因此本发明的目的在于提供适于制备二次电池正极活性材料的含镍、钴和铝的混合金属氢氧化物,所述金属均匀分布在活性材料中。本发明的目的还在于提供一种经济的制备所述混合金属氢氧化物的方法。

[0011] 所述目的是通过混合金属氢氧化物实现的,其颗粒具有氢氧化镍 / 氢氧化钴的核和非晶态氢氧化铝涂层。

[0012] 因此本发明提供含金属镍、钴和铝的混合金属氢氧化物,其中该混合金属氢氧化物是粉末状的且粉末颗粒具有氢氧化镍 / 氢氧化钴的核,在其表面上涂有非晶态氢氧化铝。

[0013] 由于氢氧化铝的非晶态结构,铝在根据本发明的混合金属氢氧化物和锂化合物的混合物的热反应过程中很容易扩散到混合金属氢氧化物颗粒的核内。因此铝在为二次电池正极而形成的活性材料中分布非常均匀。

[0014] 除镍、钴和铝之外,根据本发明的混合金属氢氧化物还可以包含其它金属。因此,可以掺杂金属钛、钒、铬、锰、铁、钇、锆和钼中的一种或多种。

[0015] 但是,除不可避免的杂质之外,根据本发明的混合金属氢氧化物优选地只包含金属镍、钴和铝。该混合金属氢氧化物特别优选地包含 50-93mol% Ni、5-30mol% Co 和 2-20mol% Al,上述含量在所有情况下都是基于 Ni、Co 和 Al 的总量计,Ni、Co 和 Al 的含量总和为 100mol%。特别地,混合金属氢氧化物优选地包含 70-90mol% Ni、8-20mol% Co 和 2-10mol% Al,上述含量在所有情况下都是基于 Ni、Co 和 Al 的总量计,Ni、Co 和 Al 的含量总和为 100mol%。非常特别优选的组成可以提及 80mol% Ni、15mol% Co 和 5mol% Al,以及 82mol% Ni、15mol% Co 和 3mol% Al。

[0016] 根据本发明,混合金属氢氧化物的颗粒具有氢氧化镍 / 氢氧化钴的核和非晶态氢

氧化铝涂层。在本发明的范围内,如果混合金属氢氧化物在 X 射线衍射分析中没有晶态氢氧化铝相的信号则表示存在非晶态的氢氧化铝涂层,所述 X 射线衍射分析是使用具有下列测量参数的 Phillips X'pert MPD 衍射仪进行的:

[0017] 电压:50kV

[0018] 电流:40mA

[0019] 阳极:铜

[0020] Soller:0.04rad

[0021] 分散光阑:1°

[0022] 散射线光阑:1°

[0023] 接收狭缝:0.2mm

[0024] 步长:0.02° = 20

[0025] 每步的测量时间:0.5s

[0026] 根据本发明的混合金属氢氧化物的特点特别在于在根据上面所述条件进行的 X 射线衍射分析中,在 2θ 27-28° 和 40-41° 处没有发现信号。这些信号对应于非常普通的三羟铝石相的晶态氢氧化铝。

附图说明

[0027] 图 1 用例举方式示出了根据实施例 1 制备的根据本发明的混合金属氢氧化物的 X 射线衍射谱。X 射线衍射分析是在上面所述条件下进行的。可以清楚看到,只获得了与纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相晶体结构所对应的信号。不存在可分配给 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的晶体相的信号。因此涂层是非晶态的氢氧化铝。

[0028] 通常,根据本发明的混合金属氢氧化物具有一个封闭的氢氧化铝涂层。但是,并不排除混合金属氢氧化物的某些颗粒具有并不覆盖核芯材料整个表面的涂层。不过,优选地在根据本发明的混合金属氢氧化物中至少 90% 的颗粒具有覆盖氢氧化镍 / 氢氧化钴核的表面至少 90% 的非晶态氢氧化铝表面涂层。特别优选地,在根据本发明的混合金属氢氧化物中至少 95% 的颗粒具有覆盖氢氧化镍 / 氢氧化钴核的表面至少 95% 的非晶态氢氧化铝表面涂层。

[0029] 图 2 通过例举方式示出了根据实施例 1 制备的根据本发明的混合金属氢氧化物的一个用扫描电子显微镜 (SEM) (放大倍数 1500) 记录的图像。所示颗粒具有封闭的和致密的非晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 涂层。

具体实施方式

[0030] 优选地,根据本发明的混合金属氢氧化物具有 $3-30\text{m}^2/\text{g}$, 特别优选地 $5-20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积 (BET 表面积)。

[0031] 平均粒度 D50, 根据 ASTM B822 在 Malvern 制造的 MasterSizerS μ 测量仪器上测定, 优选地为 $1-30\mu\text{m}$, 特别优选地为 $5-20\mu\text{m}$ 。

[0032] 根据本发明的混合金属氢氧化物的振实密度优选地 $>1.5\text{g}/\text{cm}^3$, 特别优选地 $>1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 并最特别优选地 $>2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0033] 本发明还涉及根据本发明的混合金属氢氧化物的有效制备方法。

[0034] 因此本发明还提供通过在存在含钴氢氧化镍的情况下沉淀氢氧化铝以制备根据本发明的混合金属氢氧化物的方法,其中:

[0035] a) 将含钴氢氧化镍的水悬浮液和碱金属铝酸盐的水溶液连续进料到管式反应器中,和

[0036] b) 在流过管式反应器时中和所述悬浮液和溶液的混合物,由此将碱金属铝酸盐转化为氢氧化铝。

[0037] 根据本发明的方法使得非晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可靠地沉积在氢氧化镍/钴颗粒的表面上。此外,此方法的特点在于是连续工艺步骤,并且颗粒在管式反应器内只受到温和的机械应力,使得已经沉积的氢氧化铝不会从氢氧化镍/氢氧化钴表面剥离。

[0038] 所采用的含钴氢氧化镍优选地是通过已知的共沉淀法制备的。例如,可以将镍化合物和钴化合物如硫酸镍和硫酸钴溶在水中,然后可以通过添加碱、优选地通过添加氨和氢氧化钠的混合物共沉淀出期望的混合氢氧化物。共沉淀的含钴氢氧化镍可以以已知的方式例如过滤、冲洗和干燥进行处理。由此含钴氢氧化镍可以悬浮在水中并进一步反应。不过,优选地,在根据本发明的方法中,共沉淀的含钴氢氧化镍在共沉淀后被转移到凝聚箱 (agglomeration tank),不通过进一步分离,被用作起始物料,并由此箱进料到管式反应器。在此步骤中,共沉淀的含钴氢氧化镍一直留在水介质中,因此不必单独悬浮。

[0039] 在含钴氢氧化镍中的镍钴含量比可以在很宽的范围内调节并取决于所期望的含铝混合金属氢氧化物的组成。因此优选地使用式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ 的含钴氢氧化镍,其中 x 为 0.60-0.95。

[0040] 优选地,含钴氢氧化镍的水悬浮液中的含钴氢氧化镍的含量为 0.1-1.8mol/l,特别优选的含量为 0.2-1.0mol/l。在悬浮液中的此相对较低的固体含量保证了颗粒之间的碰撞和摩擦以及由此的机械应力(它们会导致沉积在固体颗粒表面上的氢氧化铝颗粒剥离)最小化。

[0041] 碱金属铝酸盐的水溶液中含有的碱金属铝酸盐浓度优选地为 1-10mol/l,特别优选地浓度为 2-8mol/l。可以使用任何期望的碱金属铝酸盐如铝酸钾或铝酸钠或各种碱金属铝酸盐的混合物。不过,优选地使用铝酸钠。

[0042] 应当选择所使用的含钴氢氧化镍水悬浮液和碱金属铝酸盐溶液的用量,以在混合金属氢氧化物中获得期望的化学计量比。

[0043] 含钴氢氧化镍水悬浮液和碱金属铝酸盐水溶液被连续地进料到管式反应器。

[0044] 在此接着是一个含钴氢氧化镍的悬浮液通过第一入口进料和碱金属铝酸盐的水溶液通过位于第一入口下游方向的第二入口被进料到管式反应器的步骤。

[0045] 不过,也可以是碱金属铝酸盐水溶液通过第一入口进料到管式反应器中,而含钴氢氧化镍悬浮液通过位于第一入口下游方向的第二入口加入。还可以是碱金属铝酸盐水溶液和含钴氢氧化镍悬浮液一起进料到管式反应器中,其中溶液和悬浮液在进料之前或在进料过程中进行混合。

[0046] 为获得尽可能均匀的氢氧化铝在含钴氢氧化镍颗粒上的沉积,重要的是碱金属铝酸盐水溶液和含钴氢氧化镍悬浮液在中和之前并由此在沉淀反应开始之前均匀混合。因此,优选地,在碱金属铝酸盐水溶液和含钴氢氧化镍悬浮液已经通入之后、以及在中和之前或中和之后不久在管式反应器中提供能确保溶液和悬浮液均匀混合的折流板。这些折流板

可以是例如管式反应器内的简单固定折流板或渐变器。与已知的在搅拌反应器内借助于搅拌器的组分混合相比,这些手段对颗粒施加的机械应力更低。

[0047] 在含钴氢氧化镍水悬浮液和碱金属铝酸盐水溶液已经通入管式反应器之后,所形成的混合物是强碱性的并通常在室温下 pH 为约 12-14。为将溶解的铝酸盐转化为氢氧化铝,其中氢氧化铝随后从液相环境中沉淀出来并沉积在含钴氢氧化镍的表面,必须对混合物进行中和。

[0048] 通过添加一种酸,优选地使用硫酸,中和含钴氢氧化镍悬浮液和碱金属铝酸盐溶液的混合物。特别优选地使用 20wt% 浓度的硫酸。

[0049] 优选地,在含钴氢氧化镍悬浮液和碱金属铝酸盐溶液已经完全混合的管式反应器的位置通过一个入口向管式反应器内连续地通入酸。

[0050] 从而优选地,酸入口位于含钴氢氧化镍入口和碱金属铝酸盐溶液入口的下游方向。

[0051] 优选地,通入反应器的酸量应使得在酸进料到管式反应器之后,反应混合物的 pH 在反应温度下为 7-8.5,特别优选地通入的酸量应使得在反应温度下 pH 达到 7-7.5。在这种 pH 能够达到所形成氢氧化铝的高度过饱和,由此单独的氢氧化铝颗粒在高度有序的晶体相形成之前沉淀出来。

[0052] 由此方法所导致的在管式反应器内的短停留时间通常少于 5 分钟,这有助于氢氧化铝保持微小非晶态颗粒形式,因此可以获得期望的含钴氢氧化镍颗粒的非晶态氢氧化铝涂层。优选地,在加入酸之后沉淀混合物在管式反应器内的停留时间为 10-180 秒,特别优选地为 30-60 秒。

[0053] 此外,在管式反应器内涂覆与在搅拌反应器内的常规工艺步骤相比,一个重要优点还在于在管式反应器内形成了塞式流动,由此在反应空间内大致相同的停留时间能获得单独的颗粒。因此含钴氢氧化镍颗粒被十分均匀地涂覆上大致相同量的氢氧化铝,这促进了铝在混合金属氢氧化物和在由此制造的二次电极正极活性材料中的均匀分布。

[0054] 根据本发明的方法的实施温度可以在很宽的范围内变化。不过,随着温度的升高会促进不希望有的晶态氢氧化铝相的形成。因此非常高的温度是不利的。因此,优选地,本方法在 10-60°C 的温度下进行,特别优选地在 20-50°C 下进行。

[0055] 所获得的混合金属氢氧化物可以通过已知的工艺步骤从液相环境中分离和处理加工。通常,离开管式反应器的悬浮液首先经粗滤和冲洗。过滤可以例如通过吸滤器进行,也可以通过连续操作过滤装置例如带式过滤器进行。以这种方法分离的混合金属氢氧化物然后通常用蒸馏水冲洗一次或若干次。

[0056] 通常,接着是干燥步骤。已经证明在此使用需要被干燥的材料只经受非常短的热处理的干燥法是有利的。其例子包括喷雾干燥,在热气流干燥机中干燥和在旋转闪蒸干燥器中干燥。

[0057] 根据本发明的混合金属氢氧化物尤其适于制备二次电池的正极活性材料,因为可以获得特别是金属组分分布非常均匀的活性材料。

[0058] 因此本发明还提供根据本发明的混合金属氢氧化物在制备二次电池正极活性材料的起始组成中的应用,其中加入了锂化合物并与混合金属氢氧化物混合。

[0059] 适合的锂化合物是,例如,硝酸锂、氢氧化锂、碳酸锂或它们的混合物。优选地将氢

氧化锂用作锂化合物。

[0060] 锂化合物的量取决于期望活性材料的化学计量。通常,采用锂化合物的用量应使得锂对其余金属的总和即一般来说对镍、钴和铝的总和的摩尔比为 0.9-1.1。优选地,采用锂化合物的用量应使得锂对其余金属的总和即一般来说对镍、钴和铝的总和的摩尔比为 0.95-1.05。

[0061] 本发明还提供根据本发明的混合金属氢氧化物在制备二次电池正极活性材料中的应用,其中锂化合物被加入如上所述的混合金属氢氧化物中并与之混合,并且以这种方式获得的起始组合物在含氧气氛下在 450-900℃ 的温度下煅烧。煅烧优选地在 600-800℃ 的温度下进行。煅烧时间充分取决于所选择的煅烧温度并通常为 5-50 小时。

[0062] 以这种方式获得的二次电池正极活性材料可以进一步以已知的方式加工成相应的正极。例如,活性材料与作为导电添加剂的乙炔炭黑和作为粘结剂的 PTFE (聚四氟乙烯) 以期望的用量比混合。所形成的混合物在规定压力下压铸以形成电极膜,并随后在例如 200℃ 干燥约 24 小时。

[0063] 下列实施例是用来更详细地说明本发明的,其中这些实施例是用来促进理解本发明的原理的,不应当被理解为对其的限制。

[0064] 实施例

[0065] 除非另有说明,百分比数据都是指重量百分比 (wt%)。

[0066] 实施例 1

[0067] 将 D50 值为 14.8 μm 且 Ni/Co 摩尔比为 5.3 的新沉淀的氢氧化镍 / 氢氧化钴的悬浮液从沉淀反应器连续转移到存贮容器中。氢氧化镍 / 氢氧化钴在悬浮液中的浓度为 120g/l。悬浮液中此外还包含浓度为 180g/l 的硫酸钠,浓度为约 11g/l 的氨和在氢氧化镍 / 氢氧化钴的沉积时所使用的过量氢氧化钠溶液。在悬浮液的现有温度 37℃ 下,悬浮液的 pH 为大约 12.5。

[0068] 悬浮液经过溢出口从存贮容器转移到直接连接在溢出口上且直径为 2.54 厘米 (1 英寸) 的管式反应器内。悬浮液的体积流量为 550l/h。管式反应器具有三个依次位于悬浮液的流动方向上的进料连接器,进料连接器 1、2 和 3 以此顺序在悬浮液的流动方向上离悬浮液的入口点越来越远排列。通过位于悬浮液入口下游的进料连接器 1 添加 1100l/h 的完全去离子水 (CD 水) 以稀释悬浮液。通过位于进料连接器 1 之后的进料连接器 2 向管式反应器内加入 5l/h 的铝酸钠溶液,其中铝酸钠溶液中的铝浓度为 210g/l。在加入铝酸钠之后,悬浮液穿过管式反应器内的第一静态混合器以均匀化。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀所必需量的浓度为 20% 的硫酸通过位于悬浮液流动方向上在静态混合器下游的进料连接器 3 输入管式反应器。计量加入硫酸以使在管式反应器中的 pH 达到 7.0-8.0。在加入硫酸之后,悬浮液再次通过一个静态混合器以增强悬浮液的各个组分之间的物质交换以能够获得用氢氧化铝对氢氧化镍 / 氢氧化钴的均匀涂覆。在加入硫酸之后悬浮液在管式反应器中再停留 30 秒的时间。然后悬浮液被导入带式干燥器中,在它上面用 CD 水对涂覆的共沉淀进行冲洗。冲洗之后,将材料在旋转闪蒸干燥器中干燥。

[0069] 在以这种方式涂覆了非晶态氢氧化铝的 $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 中 Al 的摩尔含量基于 Ni、Co 和 Al 金属的总量为 5mol%。比较未涂覆的和涂覆的材料的扫描电子显微照片表明 $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 是均匀涂覆的。图 2 显示了所获得的混合金属氢氧化物 (放大倍数为 1500)。这些颗粒表

现出具有紧密和致密的非晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 涂层。

[0070] 所获得的混合金属氢氧化物的 D50 值与基材的相对应,为 $14.7 \mu\text{m}$ 。这表明在涂覆过程中未发生氢氧化铝的剥离。如果不希望剥离达到显而易见的程度,则除了混合金属氢氧化物之外还会存在非常细的颗粒形式的剥离氢氧化铝。少量十分细的颗粒部分的存在将会导致 D50 值的明显降低。所得混合金属氢氧化物的振实密度为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0071] 通过 X 射线衍射分析 (XRDA) 对所获得的混合金属氢氧化物进行分析,使用具有下列测量参数的 Phillips X'pert-MPB 衍射仪:

[0072] 电压:50kV

[0073] 电流:40mA

[0074] 阳极:铜

[0075] Soller:0.04rad

[0076] 分散光阑: 1°

[0077] 散射线光阑: 1°

[0078] 接收狭缝:0.2mm

[0079] 步长: $0.02^\circ = 2\theta$

[0080] 每步的测量时间:0.5s

[0081] 图 1 显示了相应的 X 射线衍射谱。只有与纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相的晶体结构所对应的信号。不存在可分配给 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的晶体相的信号。因此涂层是非晶态的氢氧化铝。

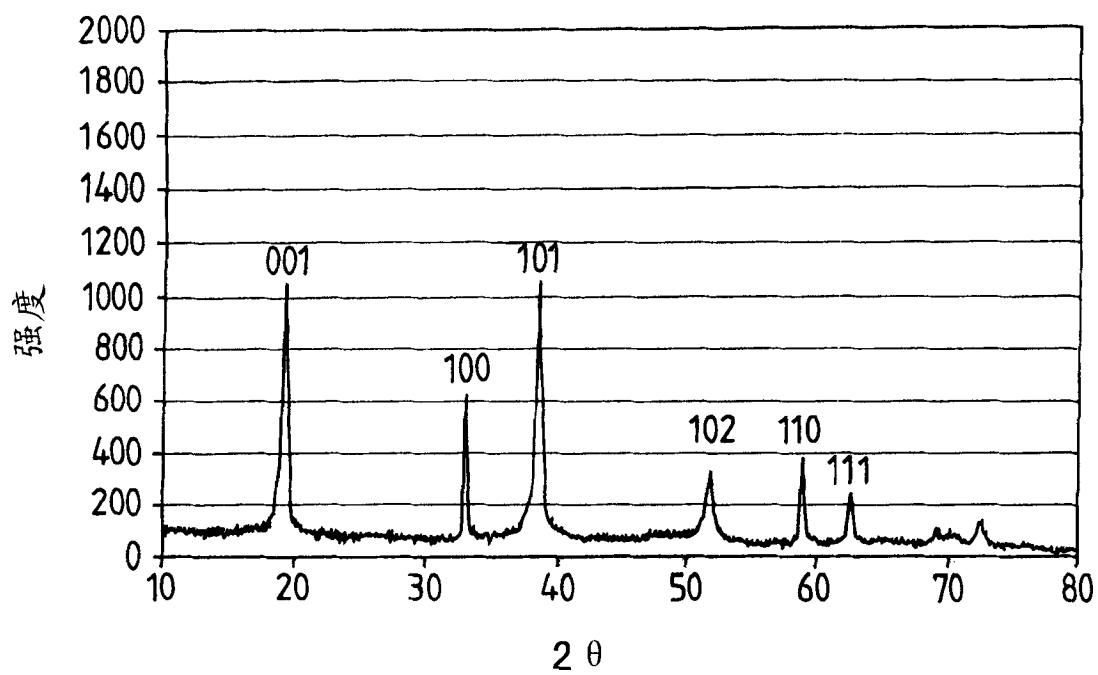


图 1

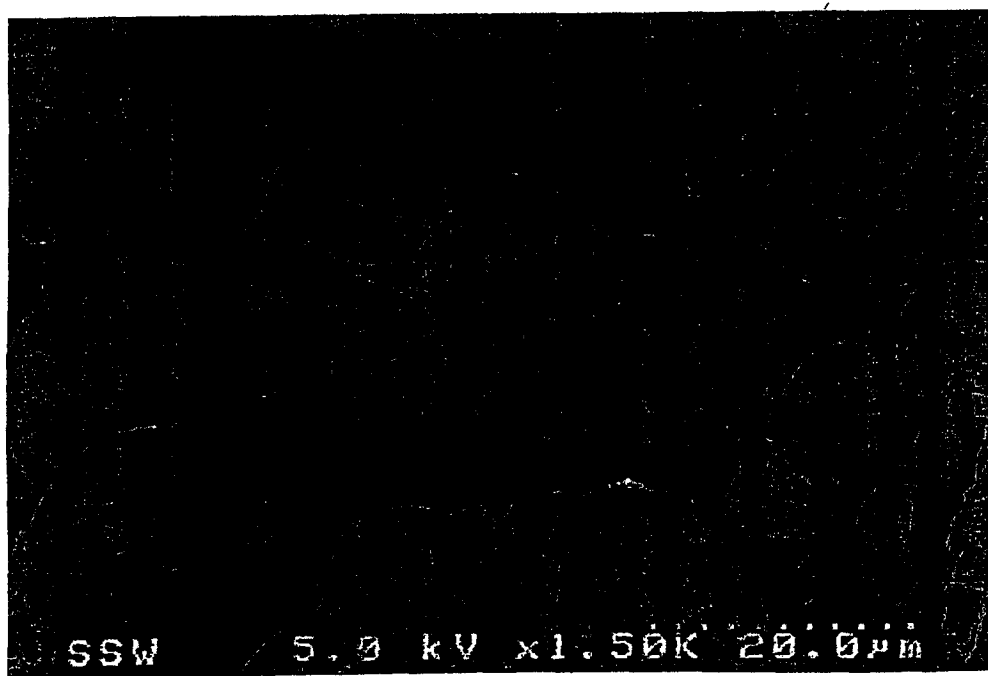


图 2