



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111129463 A

(43)申请公布日 2020.05.08

(21)申请号 201911369792.9

H01M 4/485(2010.01)

(22)申请日 2019.12.26

H01M 4/505(2010.01)

(71)申请人 格林美股份有限公司

H01M 4/525(2010.01)

地址 518101 广东省深圳市宝安区宝安中
心区兴华路南侧荣超滨海大厦A栋20
层2008号房

H01M 10/052(2010.01)

C01G 53/00(2006.01)

申请人 荆门市格林美新材料有限公司

(72)发明人 许开华 蒋振康 张坤 薛晓斐
李聪 孙海波 陈康 黎俊
范亮姣

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 杨宏伟

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

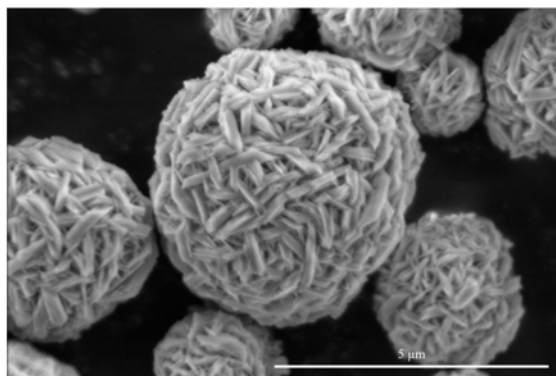
权利要求书2页 说明书4页 附图6页

(54)发明名称

一种MOF包覆的单晶三元正极材料及其前驱体的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种MOF包覆的单晶三元正极材料及其前驱体的制备方法,首先按照摩尔比配置镍钴锰金属盐的A溶液,配置氨水络合剂溶液和液碱;然后将A溶液、氨水络合剂溶液和液碱以加入到反应釜中反应,得到前驱体内核;之后将有机酸盐溶于有机溶剂中得到B溶液;将B溶液与锰金属盐溶液加入到上述反应釜中反应,陈化后得到MOF包覆的核壳结构前驱体;将核壳结构前驱体进行低温预烧得到具有单晶结构的镍钴锰氧化物;将该单晶结构的镍钴锰氧化物与一水氢氧化锂在研钵中均匀混合进行高温煅烧,得到MOF包覆的单晶三元正极材料。本发明克服了高镍带来的循环、热稳定性不好的问题,得到正极材料具有高倍率性、高容量和高循环性能的电化学性能。



1. 一种MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、按照摩尔比为 $x:y:1-x-y$ 的比例配置镍钴锰金属盐的A溶液,其中 x 表示镍的比例, y 表示钴的比例, $1-x-y$ 表示锰的比例;配置氨水络合剂溶液和液碱;

步骤2、将所述镍钴锰金属盐的A溶液、氨水络合剂溶液和液碱以一定的进料速度加入到反应釜中反应,得到一种类球形的前驱体内核;

步骤3、将有机羧酸盐溶于一定量的有机溶剂中得到一定浓度的B溶液;将B溶液与一定浓度的锰金属盐溶液以一定的进料速度加入到步骤1中生成前驱体内核的反应釜中反应,陈化后得到MOF包覆的核壳结构前驱体,核壳结构前驱体的结构式为 $\text{MOF-Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$,该核壳结构前驱体内核为高镍,外壳为Mn-MOF单晶包覆的纯锰核壳材料;

步骤4、将步骤3中得到的核壳结构前驱体进行低温预烧得到具有单晶结构的镍钴锰氧化物;将该单晶结构的镍钴锰氧化物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按照化学计量比在研钵中均匀混合进行高温煅烧,得到MOF包覆的单晶三元正极材料。

2. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤1中,所述摩尔比的范围为 $0.6 \leq x \leq 0.98, 0.01 \leq y \leq 0.2$ 。

3. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述液碱为氢氧化钠、碳酸钠和氢氧化钾中的任意一种或几种组合。

4. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤2中,所述反应釜的反应温度为 $40-70^\circ\text{C}$,反应时间为 $60-120\text{h}$ 。

5. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤2中得到的前驱体内核即为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$,前驱体内核的平均粒径为 $3-8\mu\text{m}$ 。

6. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤3中,所述核壳结构前驱体 $\text{MOF-Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ 的粒径为 $4-9\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤2中,所述溶液A的浓度为 $2-5\text{mol/L}$,溶液A的进料流量为 $6-9\text{L/h}$,所述氨水络合剂溶液为浓度是 $7-14\text{g/L}$ 的氨水,氨水的进料流量 $1-1.5\text{L/h}$,液碱的进料流量为 $2.5-3.5\text{L/h}$,反应釜内搅拌速度为 $250-500\text{r/min}$ 。

8. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤3中,所述机羧酸盐为5-羟基间苯二甲酸、均苯三甲酸和1,2,4,5-苯四羧酸中任意一种或几种组合。

9. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤3中,所述机溶剂为醇类有机溶剂,得到的B溶液浓度为 $1.5-2.5\text{mol/L}$ 。

10. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤3中,所述反应釜内的反应条件为:温度 $25-40^\circ\text{C}$,搅拌速度为 $300-400\text{r/min}$,时间 $3-6\text{h}$,陈化时间为 $2-5$ 小时。

11. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤3中,所述 $\text{MOF-Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ 前驱体的的高镍内核中,镍占总金属的摩尔百分比为 $70-90\%$,钴占总金属的摩尔百分比为 $5-20\%$,锰占总金属的摩尔百分比为 $10-30\%$ 。

12. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤4中,所述低温预烧指在 $300-600^\circ\text{C}$ 下煅烧 $3-6\text{h}$ 。

13. 如权利要求1所述MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,其特征在于:步骤4中,所述高温煅烧是指700-800℃下煅烧10-20h。

14. 一种MOF包覆的单晶三元正极材料前驱体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、按照摩尔比为 $x:y:1-x-y$ 的比例配置镍钴锰金属盐的A溶液,其中 x 表示镍的比例, y 表示钴的比例, $1-x-y$ 表示锰的比例;配置氨水络合剂溶液和液碱;

步骤2、将所述镍钴锰金属盐的A溶液、氨水络合剂溶液和液碱以一定的进料速度加入到反应釜中反应,得到一种类球形的前驱体内核;

步骤3、将有机羧酸盐溶于一定量的有机溶剂中得到一定浓度的B溶液;将B溶液与一定浓度的锰金属盐溶液以一定的进料速度加入到步骤1中生成前驱体内核的反应釜中反应,陈化后得到核壳结构前驱体,即MOF包覆的单晶三元正极材料前驱体,核壳结构前驱体结构为 $\text{MOF-Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ 。

一种MOF包覆的单晶三元正极材料及其前驱体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池领域,涉及一种锂电池正极材料制备方法,具体涉及一种MOF包覆的单晶三元正极材料前驱体的制备方法。

背景技术

[0002] 随着社会的快速发展,新能源动力电池汽车已逐渐进入人们的生活中,并且预计在2020年,新能源动力电池汽车将成为主流,这就要求动力电池具有较高的容量、热稳定性和循环稳定性。锂离子电池由于具有高容量的优势目前已经在储能市场中占据非常重要的地位。三元材料通过Ni-Co-Mn的协同作用,结合了三种材料的优点:LiCoO₂具有良好的循环性能,LiNiO₂具有高比容量和LiMnO₂具有高安全性和成本低等优点,已成为目前最具发展前景的新型锂离子电池正极材料之一。由于高镍三元正极材料具有较高的比容量,是未来正极材料发展的一个方向。但是随着镍含量增加,材料循环、热稳定性也随之降低,进而影响电池的循环寿命和安全性,目前解决该问题最有效的办法就是制备内核为高镍低锰、外壳为高锰低镍的核壳结构,可以增加材料的稳定性,提高正极材料的容量。

[0003] MOF材料由于具有高比表面积,结构可控性、多孔和大比表面积等优势近几年成为备受科研工作者关注的一种新兴材料。由于其在纳米级别上是高度有序的,同时形成的颗粒是纳米级别的,因此在能够确保在原子级别上均匀分散。

[0004] 普通共沉淀法制备的核壳材料结构前驱体材料主要采用镍钴锰金属盐溶液与氨水络合剂和液碱进行反应形成球形颗粒,这种前驱体在后续与Li盐进行混合时需要加助溶剂才能确保与Li盐混合均匀,同时所需的煅烧温度较高,成本较高,最后煅烧后形成的结构稳定性也较差,从而影响正极材料的电化学性能。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的问题,本发明提供了种MOF包覆的单晶三元正极材料前驱体的制备方法,解决了现有技术中利用高镍得到较高的比容量和循环寿命、安全性不能共存的问题。

[0006] 本发明在反应中内核采用高镍低锰的前驱体,外壳采用Mn与有机物羧酸盐配位合成Mn的金属有机骨架化合物(Mn-MOF),这种Mn的MOF材料为一种无限有序的单晶结构化合物,可确保外壳的Mn在原子级别的均匀性。

[0007] 本发明合成的核壳结构由于外壳为单晶结构包覆的MOF材料,在低温下预烧就可以形成具有单晶结构的镍钴锰氧化物,同时在与Li盐混合时无需增加助熔剂,可因为外壳包覆的单晶结构有助于Li的扩散。

[0008] 本发明合成的具有单晶结构的三元正极材料,由于其在纳米级别上是高度有序的,缩短了Li的迁移路径,从而可以提高正极材料的倍率性能。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0010] 一种MOF包覆的单晶三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤1、按照摩尔比为 $x:y:1-x-y$ 的比例配置镍钴锰金属盐的A溶液，A溶液的浓度为2-5mol/L，配置一定浓度的氨水络合剂溶液和液碱（氢氧化钠、碳酸钠或氢氧化钾）溶液，所述的氨水浓度为7-14g/L，所述的 $0.6 \leq x \leq 0.98$ ， $0.01 \leq y \leq 0.2$ 。

[0012] 步骤2、将所述的溶液A、氨水络合剂和液碱（比如氢氧化钠溶液）以一定的进料速度加入到反应釜中，在40-70℃反应60-120h，得到一种球形度较好的前驱体内核： $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$ ，前驱体内核的平均粒径为3-8 μm 。所述溶液A的流量为6-9L/h，氨水的流量1-1.5L/h，液碱的流量为2.5-3.5L/h，搅拌速度为250-500r/min。

[0013] 步骤3、将有机羧酸盐（5-羟基间苯二甲酸、均苯三甲酸、1,2,4,5-苯四羧酸）溶于一定量的有机溶剂如甲醇、乙醇中等，得到浓度为2mol/L的B溶液；将B溶液与一定浓度的锰金属盐溶液以一定的进料速度加入到上述反应釜中，在25-40℃，搅拌速度为300-400r/min的条件下反应3-6h，之后陈化2-5小时，得到MOF包覆的单晶三元正极材料前驱体，单晶三元正极材料前驱体的结构为MOF- $Ni_xCo_yMn_{1-x}(OH)_2$ ，所述的单晶三元正极材料前驱体的内核为高镍，外壳为Mn-MOF单晶包覆的纯锰核壳材料。所述的高镍内核中，Ni占总金属的摩尔百分比为70-90%，Co占总金属的摩尔百分比为5-20%，Mn占总金属的摩尔百分比为10-30%，所述的锰金属盐溶液的浓度为0.5-2mol/L，所述的MOF- $Ni_xCo_yMn_{1-x}(OH)_2$ 的粒径为4-9 μm 。

[0014] 步骤4、将所述的内核为高镍、外壳为Mn-MOF单晶包覆的核壳结构前驱体（即单晶三元正极材料前驱体）在300-600℃下预烧3-6h，得到具有单晶结构的镍钴锰氧化物。将该单晶结构的镍钴锰氧化物与LiOH·H₂O按照一定的化学计量比（比如1:1.5）在研钵中均匀混合，在700-800℃下煅烧10-20h，得到具有单晶结构的MOF包覆的单晶三元正极材料。

[0015] 本发明的有益效果：

[0016] 1、发明在反应中内核采用高镍低锰的前驱体，外壳采用Mn与有机物羧酸盐配位合成Mn基金属有机骨架化合物（Mn-MOF），这种Mn的MOF材料为一种无限有序的单晶结构化合物，可确保外壳的Mn在原子级别的均匀性。

[0017] 2、本发明合成的核壳结构由于外壳为单晶结构包覆的MOF材料，在低温下预烧就可以形成具有单晶结构的镍钴锰氧化物，同时在与Li盐混合时无需增加助熔剂，能够确保在原子级别上达到均匀混合。

[0018] 3、本发明合成的具有单晶结构的三元正极材料，由于其在纳米级别上是高度有序的，缩短了Li的迁移路径，从而可以提高正极材料的倍率性能。

[0019] 4、通过合成一种内核为高镍低锰、外壳为Mn-MOF单晶包覆的一种核壳材料，在低温预烧下合成一种单晶结构的镍钴锰氧化物，之后无需加助熔剂与Li能够均匀混合，最后合成具有单晶结构的三元正极材料体现出高倍率性、高容量和高循环性能的电化学性能。

附图说明

[0020] 图1是本发明实施例1所得到的MOF包覆的核壳结构前驱体的SEM图；

[0021] 图2是本发明实施例1所得到的MOF包覆的核壳结构前驱体的剖面SEM图；

[0022] 图3是本发明实施例1所得到的核壳结构前驱体的EDS图，其中球形内部代表金属Ni元素、球形外部代表金属Mn元素。

[0023] 图4是本发明实施例1得到的MOF包覆的单晶三元正极材料。

[0024] 图5是本发明实施例2所得到的MOF包覆的核壳结构前驱体的SEM图；

- [0025] 图6是本发明实施例2所得到的MOF包覆的核壳结构前驱体的剖面SEM图；
[0026] 图7是本发明实施例2得到的MOF包覆的单晶三元正极材料。
[0027] 图8是本发明实施例3所得到的MOF包覆的核壳结构前驱体的SEM图；
[0028] 图9是本发明实施例3所得到的MOF包覆的核壳结构前驱体的剖面SEM图；
[0029] 图10是本发明实施例3得到的MOF包覆的单晶三元正极材料。

具体实施方式

[0030] 实施例1:

[0031] 步骤1、将金属摩尔比为82:8:10的镍钴锰盐溶液(金属浓度为2mol/L)用计量泵以6L/h的流量加入到反应釜中,同时在反应釜中加入12g/L的氨水和3mol/L的氢氧化钠,流量分别为1L/h和2.5L/h,反应过程中通过控制氨水和氢氧化钠的流量调整体系的pH维持在10.5-12.0之间。向密封的反应釜中通入氮气,流量为2L/h。搅拌桨的搅拌速率为400r/min,体系的反应温度为62℃。反应时每隔1个小时用激光粒度仪检测反应釜中颗粒的粒径,通过观察过程样一次颗粒和二次颗粒的形貌,控制一次颗粒为片状均匀团聚的球形颗粒,当颗粒的平均粒径达到3.0μm时停止进料,得到镍钴锰氢氧化物 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。

[0032] 步骤2、将5-羟基间苯二甲酸溶于一定量的乙醇中等,得到浓度为2mol/L的混合溶液;将2mol的5-羟基间苯二甲酸溶液与1.5mol/L的锰金属盐溶液以一定的进料速度加入到上述反应釜中,在40℃下反应4h,搅拌速度为350r/min,之后陈化2h,得到粒径为5.0μm、外壳为单晶Mn-MOF包覆的核壳结构前驱体(结构式为 $\text{MOF-Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$),所述的前驱体内核为高镍,外壳为纯锰的核壳材料,所述的Mn-MOF的化学式为 $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0033] 步骤3、将5Kg的 $\text{MOF-Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体在350℃下进行预烧,得到单晶结构的镍钴锰氧化物(结构为 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{1.5}$)。将该氧化物与4.5Kg的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在亨舍尔搅拌机中进行均匀混合,将混合后的物料在700℃、氧气气氛下煅烧10h,将煅烧后的物料进行粉碎、筛分,最终得到具有单晶结构的镍钴锰正极材料。将正极材料组装成CR2025扣电电池,并对其进行电化学性能检测,结果显示:在0.1C(17mA/g)的电流密度,2.5~4.3V电压范围内,放电容量为196.56mA/g,1C循环50圈的容量保持率为97.56%。

[0034] 实施例2:

[0035] 步骤1、将金属摩尔比为75:13:12的镍钴锰盐溶液(金属浓度为2mol/L)用计量泵以6L/h的流量加入到反应釜中,同时在反应釜中加入12g/L的氨水和3mol/L的氢氧化钠,流量分别为1L/h和2.5L/h,反应过程中通过控制氨水和氢氧化钠的流量调整体系的pH维持在10.5-12.0之间。向密封的反应釜中通入氮气,流量为2L/h。搅拌桨的搅拌速率为400r/min,体系的反应温度为62℃。反应时每隔1个小时用激光粒度仪检测反应釜中颗粒的粒径,通过观察过程样一次颗粒和二次颗粒的形貌,控制一次颗粒为片状均匀团聚的球形颗粒,当颗粒的平均粒径达到3.8μm时停止进料,得到镍钴锰氢氧化物 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.12}(\text{OH})_2$ 。

[0036] 步骤2、将5-羟基间苯二甲酸溶于一定量的乙醇中等,得到浓度为2mol/L的混合溶液;将2mol的5-羟基间苯二甲酸溶液与1.5的锰金属盐溶液以一定的进料速度加入到上述反应釜中,在40℃下反应4h,搅拌速度为350r/min,之后陈化2h,得到粒径为5.5μm、外壳为单晶Mn-MOF包覆的核壳结构前驱体(结构式为 $\text{MOF-Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.12}(\text{OH})_2$),所述的前驱体内核为高镍,外壳为纯锰的核壳材料,所述的Mn-MOF的化学式为 $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0037] 步骤3、将5Kg的MOF-Ni_{0.75}Co_{0.13}Mn_{0.12}(OH)₂前驱体在350℃下进行预烧,得到单晶结构的镍钴锰氧化物(结构为Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}O_{1.5})。将该氧化物与4.5Kg的LiOH·H₂O在亨舍尔搅拌机中进行均匀混合,将混合后的物料在700℃、氧气气氛下煅烧10h,将煅烧后的物料进行粉碎、筛分,最终得到具有单晶结构的镍钴锰正极材料。将正极材料组装成CR2025扣电电池,并对其进行电化学性能检测,结果显示:在0.1C(17mA/g)的电流密度,2.5~4.3V电压范围内,放电容量为186.56mA/g,1C循环50圈的容量保持率为98.56%。

[0038] 实施例3:

[0039] 步骤1、将金属摩尔比为90:5:5的镍钴锰盐溶液(金属浓度为2mol/L)用计量泵以6L/h的流量加入到反应釜中,同时在反应釜中加入12g/L的氨水和3mol/L的氢氧化钠,流量分别为1L/h和2.5L/h,反应过程中通过控制氨水和氢氧化钠的流量调整体系的pH维持在10.5-12.0之间。向密封的反应釜中通入氮气,流量为2L/h。搅拌桨的搅拌速率为400r/min,体系的反应温度为62℃。反应时每隔1个小时用激光粒度仪检测反应釜中颗粒的粒径,通过观察过程样一次颗粒和二次颗粒的形貌,控制一次颗粒为片状均匀团聚的球形颗粒,当颗粒的平均粒径达到3.0μm时停止进料,得到镍钴锰氢氧化物Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)₂。

[0040] 步骤2、将5-羟基间苯二甲酸溶于一定量的乙醇中等,得到浓度为2mol/L的混合溶液;将2mol的5-羟基间苯二甲酸溶液与1.5的锰金属盐溶液以一定的进料速度加入到上述反应釜中,在40℃下反应4h,搅拌速度为350r/min,之后陈化2h,得到粒径为4.5μm、外壳为单晶Mn-MOF包覆的核壳结构前驱体(结构式为MOF-Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)₂),所述的前驱体内核为高镍,外壳为纯锰的核壳材料,所述的Mn-MOF的化学式为Mn(C₈H₃O₅)₂·2H₂O。

[0041] 步骤3、将5Kg的MOF-Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)₂前驱体在350℃下进行预烧,得到单晶结构的镍钴锰氧化物(结构为Ni_{0.87}Co_{0.03}Mn_{0.1}O_{1.5})。将该氧化物与4.5Kg的LiOH·H₂O在亨舍尔搅拌机中进行均匀混合,将混合后的物料在700℃、氧气气氛下煅烧10h,将煅烧后的物料进行粉碎、筛分,最终得到具有单晶结构的镍钴锰正极材料。将正极材料组装成CR2025扣电电池,并对其进行电化学性能检测,结果显示:在0.1C(17mA/g)的电流密度,2.5~4.3V电压范围内,放电容量为201.56mA/g,1C循环50圈的容量保持率为96.56%。

[0042] 需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,上述反应参数和组分比例仅为举例说明,并非对本发明具体实施方案的限定。对于本领域的普通技术人员而言,可以具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0043] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和替换,这些改进和替换也应视为本发明的保护范围。

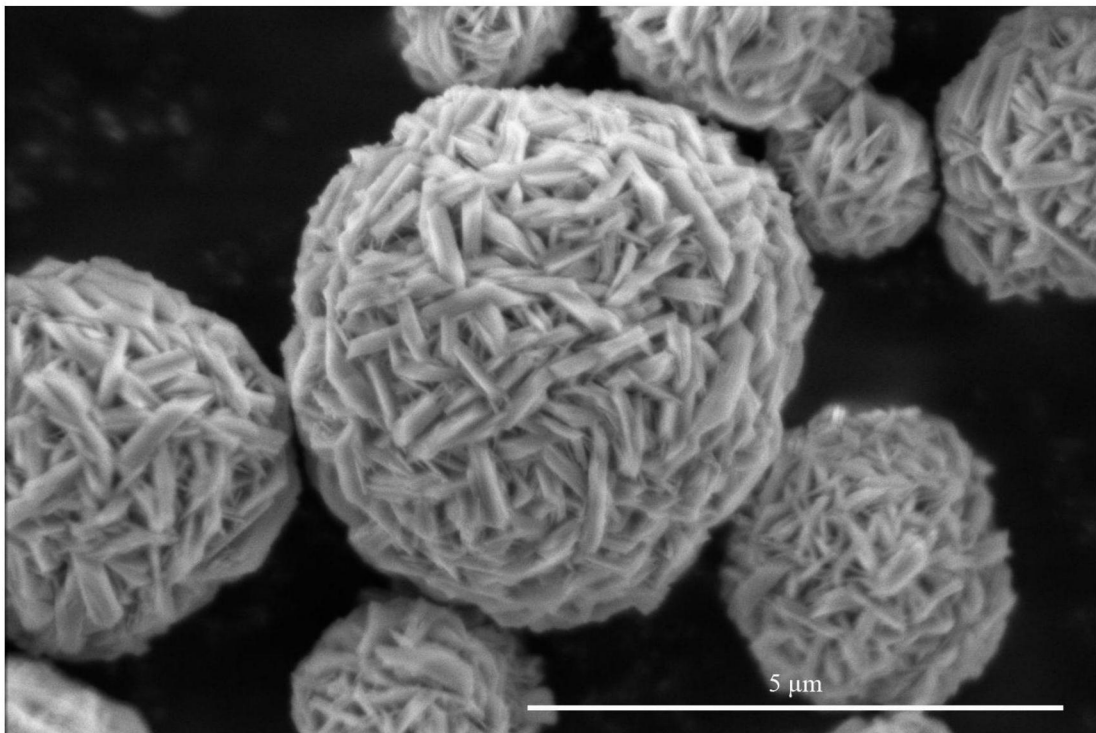


图1

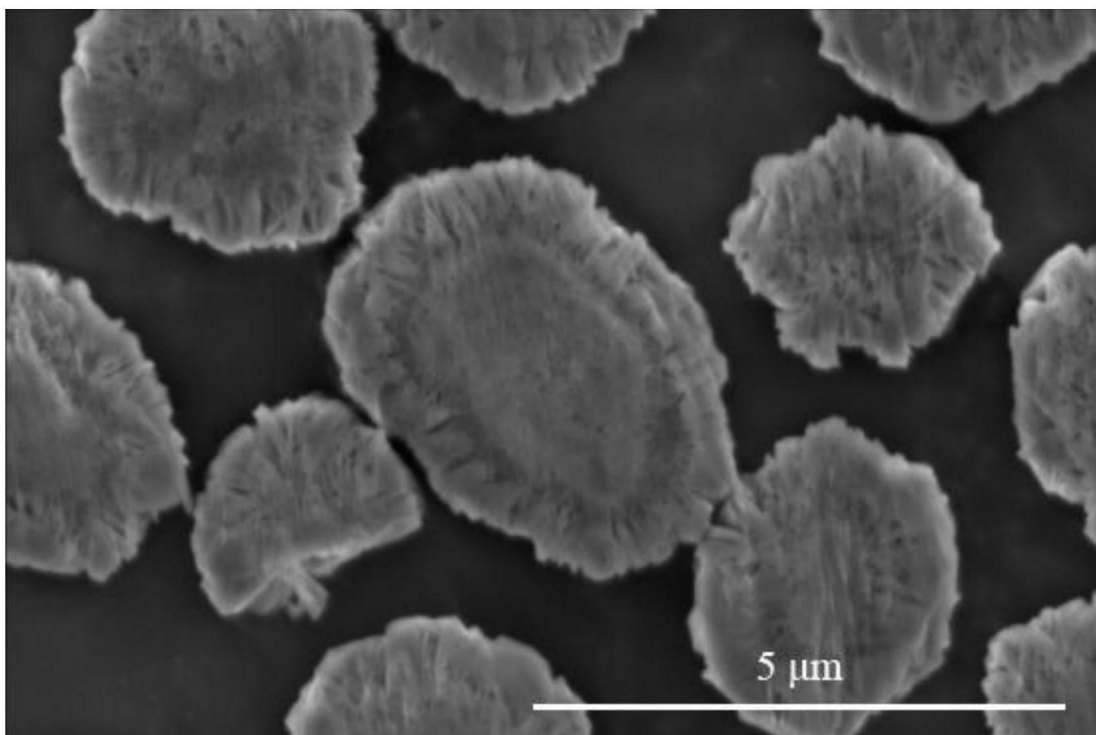


图2

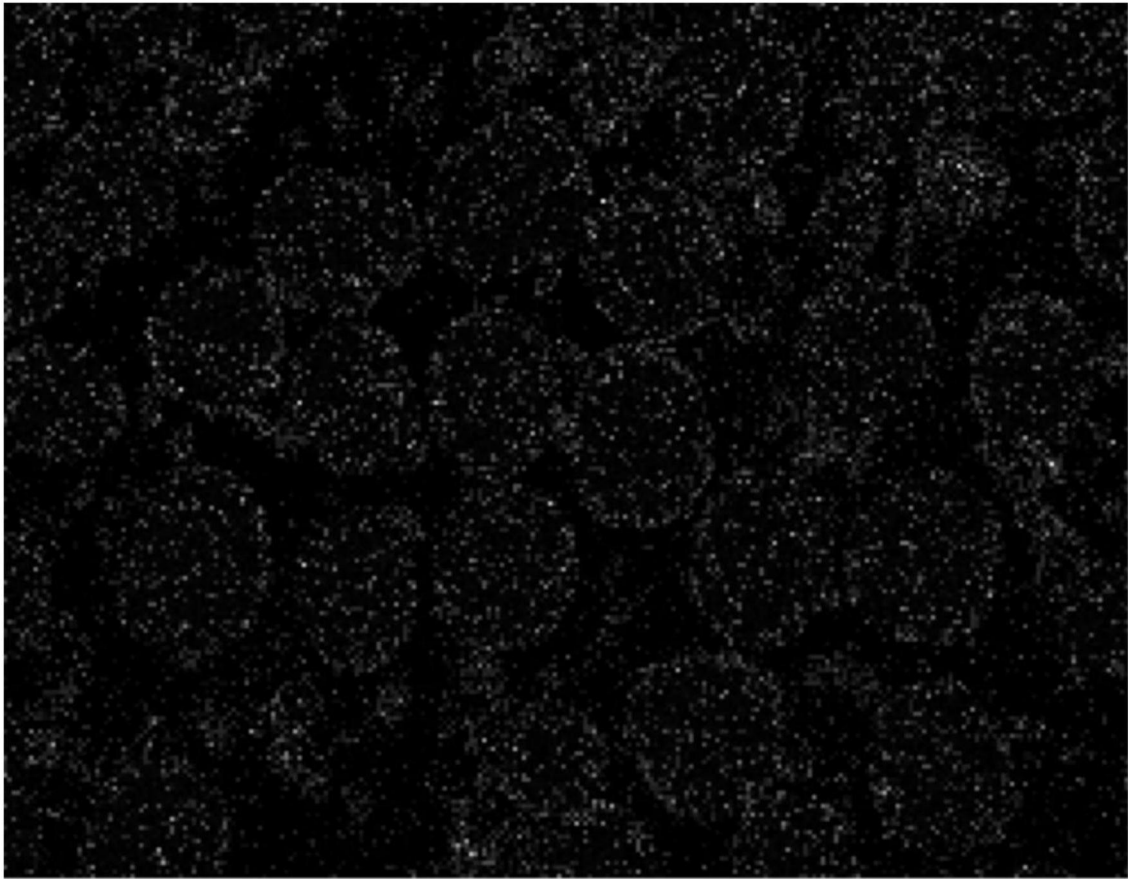


图3

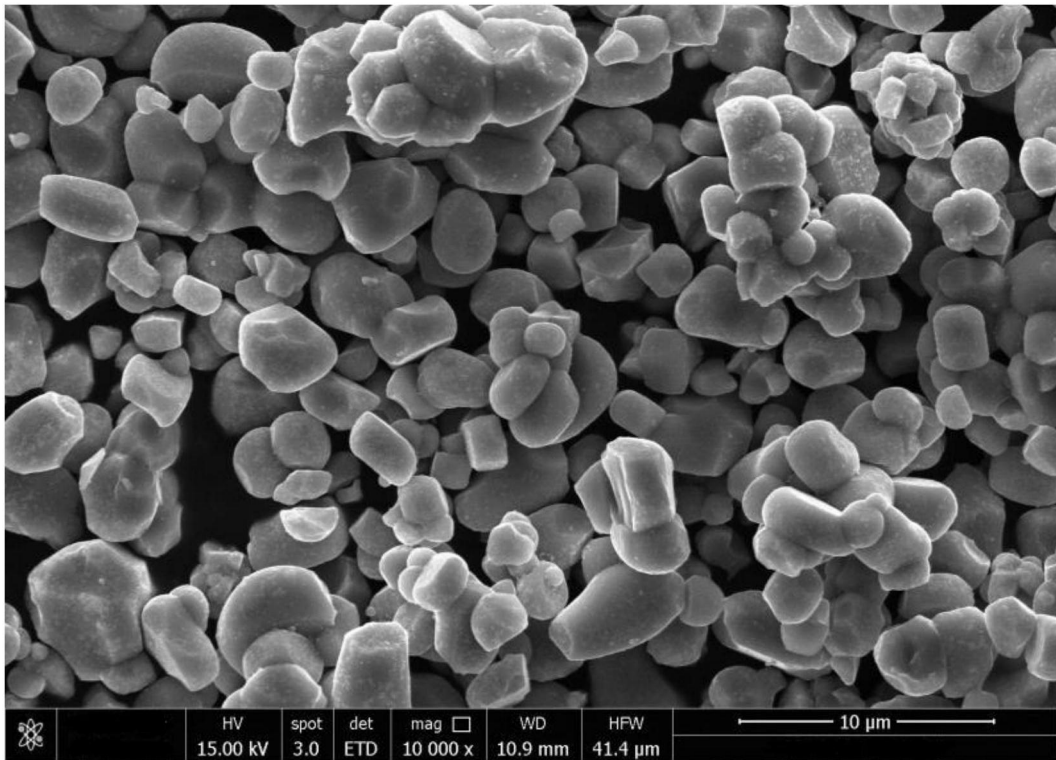


图4

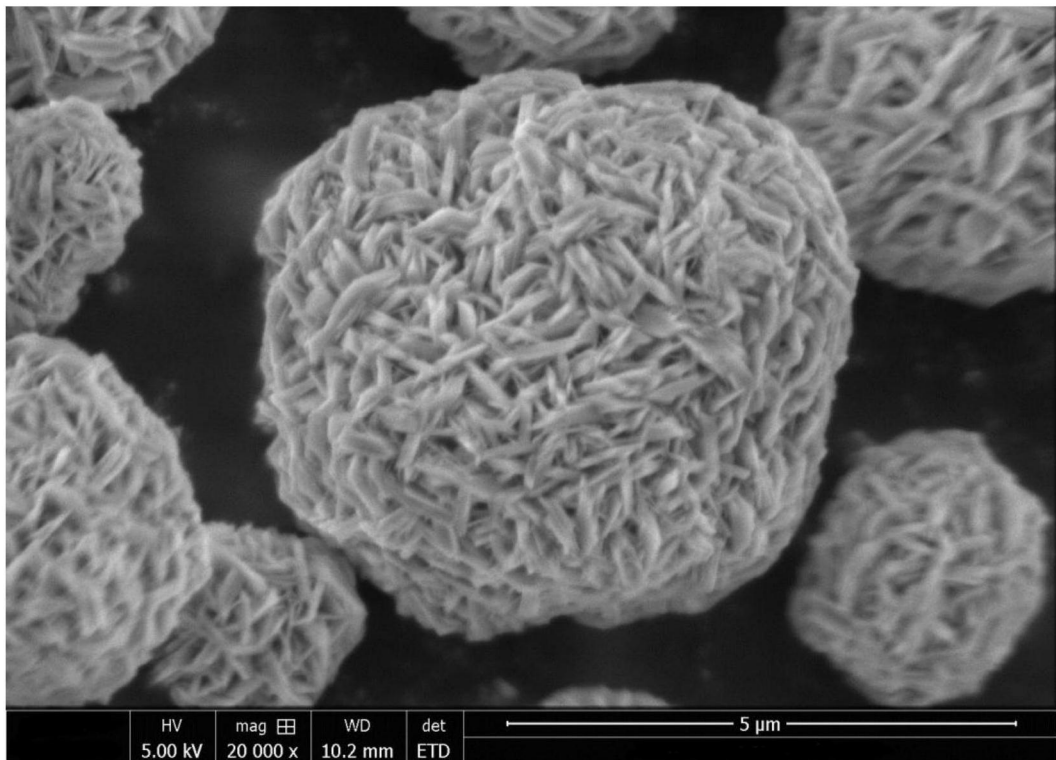


图5

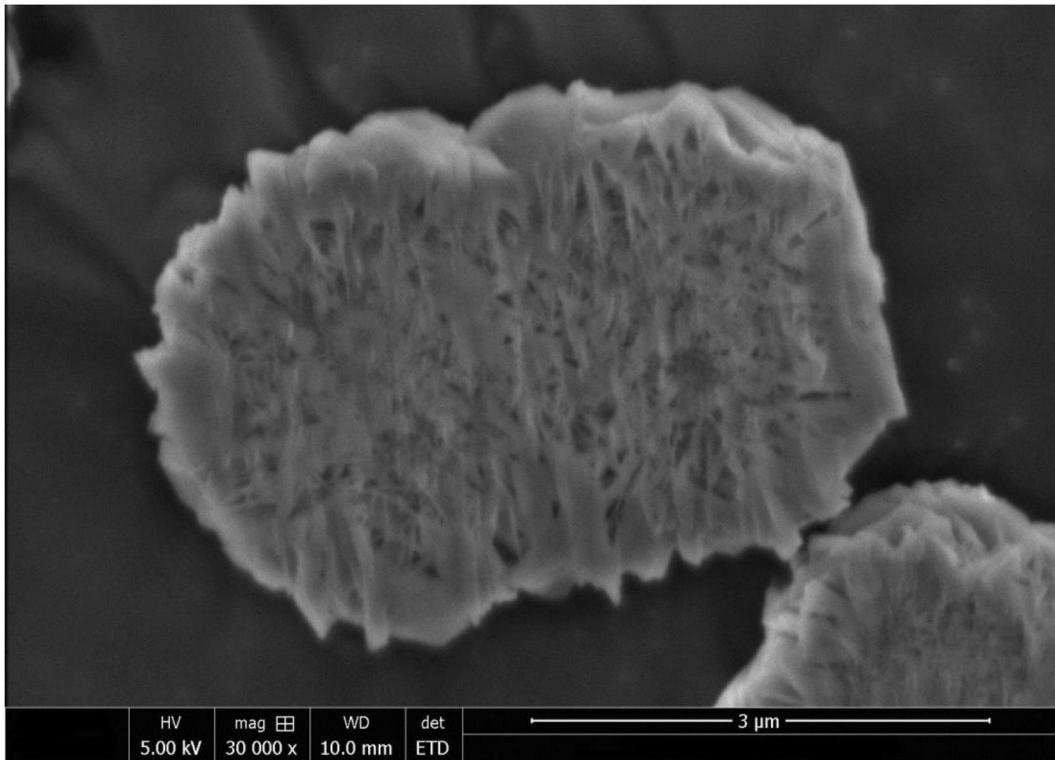


图6

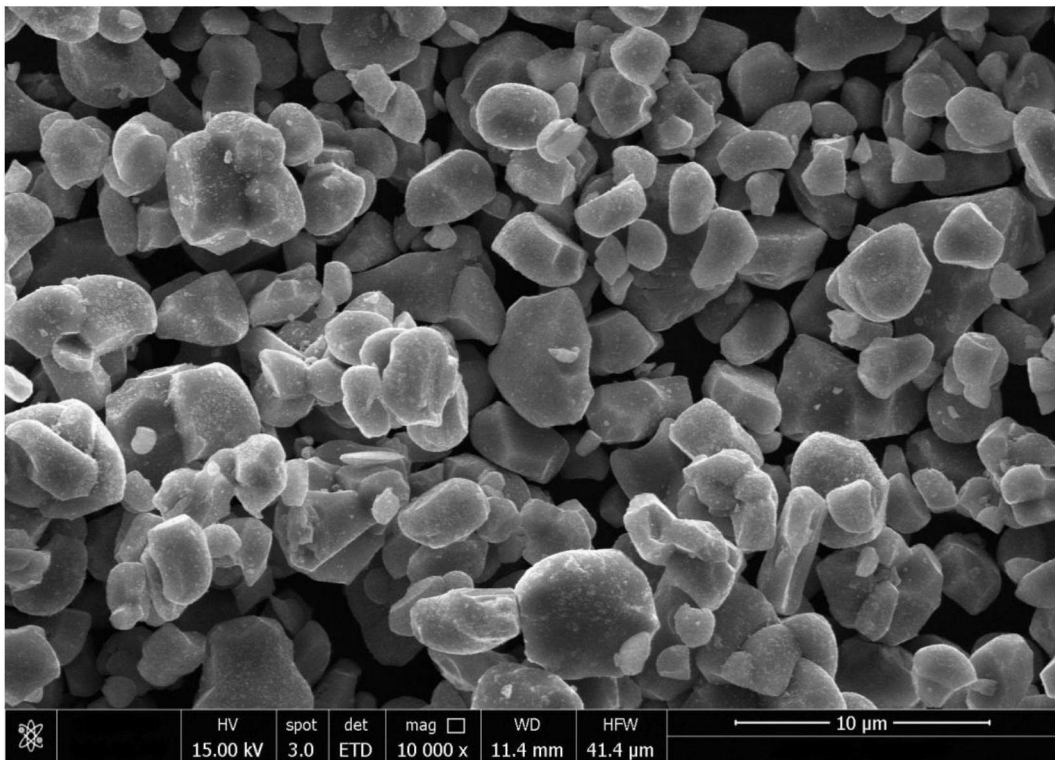


图7

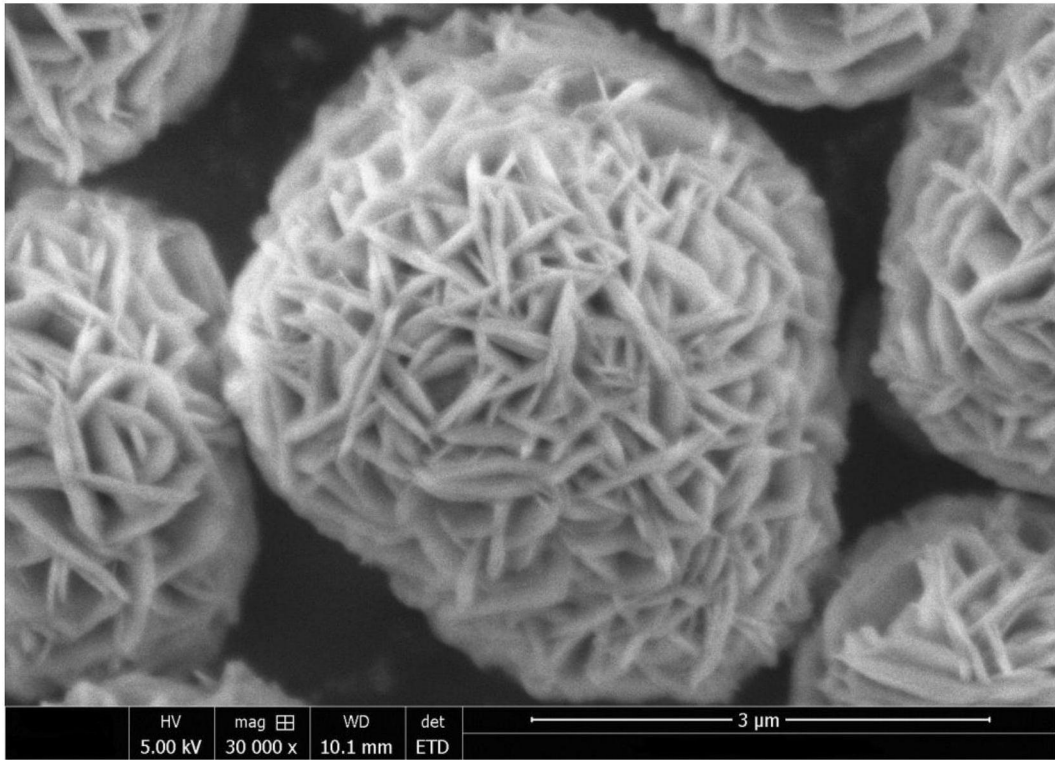


图8

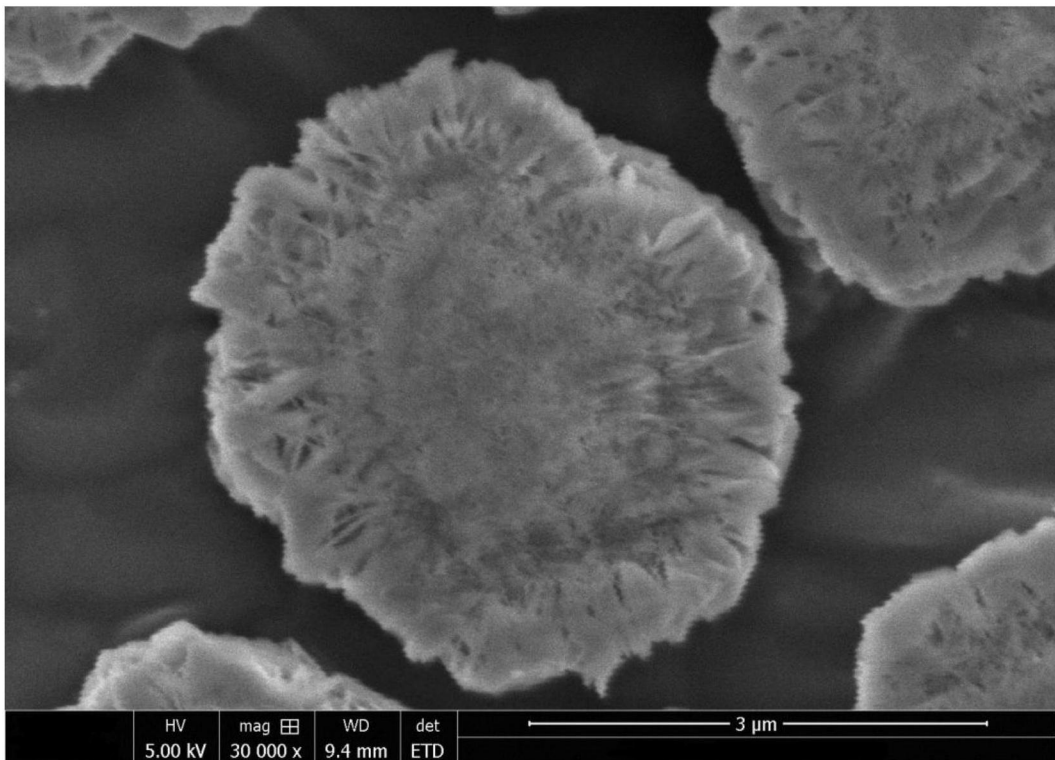


图9

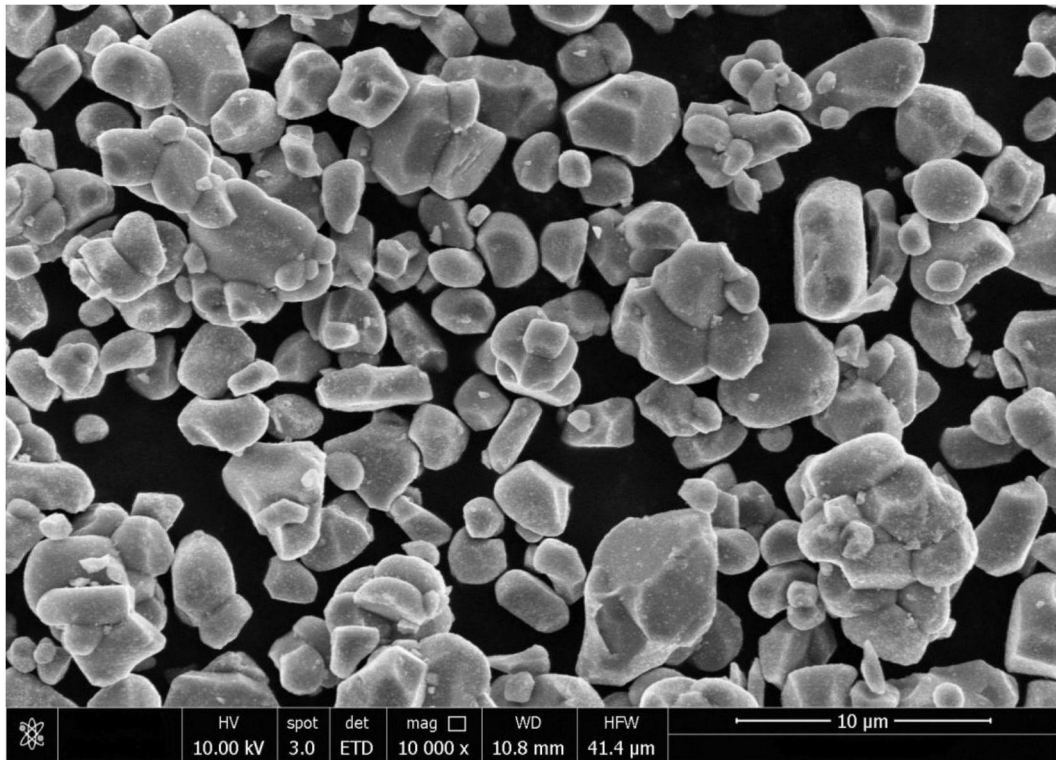


图10