



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111082007 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201911256970.7

(22) 申请日 2019.12.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111082007 A

(43) 申请公布日 2020.04.28

(73) 专利权人 衢州华友钴新材料有限公司
地址 324000 浙江省衢州市高新技术产业
园区甘新路18号

专利权人 浙江华友钴业股份有限公司

(72) 发明人 周恩娄 田礼平 刘人生 秦才胜
高海峰 游小龙

(74) 专利代理机构 杭州斯可睿专利事务所有限
公司 33241

代理人 钦荣燕

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

审查员 张雪

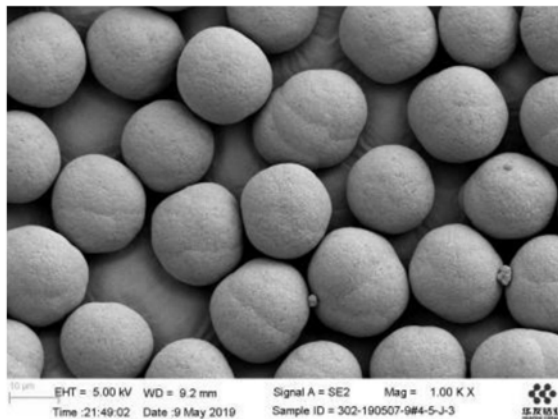
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池正极材料钴酸锂的前驱体技术领域,特别涉及一种碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体及其制备方法。本发明的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体,它是球形碳酸钴为主体材料,并在主体材料的体相内均匀分布纳米碱式碳酸铝钴晶体颗粒而形成的复合材料,其表达式为 $(1-x)[CoCO_3] \cdot x[Co_6Al_{12}CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O]$,其中 $0.001 \leq x \leq 0.04$ 。本发明所得产品具有更好的铝分布均匀性,应用于钴酸锂(LCO)的制备,更易将Al均匀的掺入LCO晶格内部,具有优良的高电压循环性能。



1. 一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体,其特征在于:它是以球形碳酸钴为主体材料,并在主体材料的体相内均匀分布纳米碱式碳酸铝钴晶体颗粒而形成的复合材料,其表达式为 $(1-x)[\text{CoCO}_3] \cdot x[\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,其中 $0.001 \leq x \leq 0.04$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体,其特征在于:所述纳米碱式碳酸铝钴在复合物中所占的质量比例以Al/Co计量,在0.005-0.030之间。

3. 一种如权利要求1所述纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体的制备方法,其特征在于:步骤一:将可溶性钴盐和可溶性铝盐以摩尔比1:(0.011-0.065)配制成混合均匀的溶液A,配制摩尔浓度为2.5M-3.0M的碳酸盐溶液B;溶液B打底,加热到目标温度45℃,在转速为150rpm-200rpm的持续高速搅拌条件下,以380L/h的流速将溶液A加入反应釜,体系pH值降到7.6后,调整溶液A流速为600L/h,同时并投加入溶液B,通过调节溶液B的流速将浆料pH值稳定在7.4-7.6之间进行共沉淀反应,制备得到前驱体分散样;当分散样粒度到达 $3.5\mu\text{m}$ - $4.5\mu\text{m}$ 时加料完毕,停止搅拌,采用静止的方式进行固液分离,然后将上清液抽走,腾出空间继续投料,经过循环多次投料至晶种粒度到达 8.0 - $10.0\mu\text{m}$;

步骤二:将反应釜的浆料进行分釜操作,部分浆料转移到框式搅拌反应釜中进行快速生长,搅拌转速降低至20rpm-50rpm,继续并投加入溶液A和溶液B,控制反应过程pH值在7.6-7.7之间,恒温50℃-55℃;投料3小时后停止加料,停止搅拌,静置分层,抽上清液,开启搅拌,继续进行下一轮投料,循环上述投料过程,并继续进行分釜操作,重复上述步骤直至复合前驱体达到终点粒度;将多次生长合成的复合前驱体物料过滤洗涤至杂质指标合格,然后进行干燥、过筛得到碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体粉体材料。

4. 根据权利要求3所述的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体的制备方法,其特征在于:所述可溶性钴盐为硫酸钴、氯化钴、硝酸钴的一种或多种混合物;所述可溶性铝盐为硫酸铝、氯化铝、硝酸铝的一种或多种混合物。

5. 根据权利要求3所述的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体的制备方法,其特征在于:所述可溶性的碳酸盐为碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾的一种或几种的混合物。

6. 根据权利要求3所述的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体的制备方法,其特征在于:所述高速搅拌采用三层斜叶推进式桨叶。

7. 根据权利要求3所述的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体的制备方法,其特征在于:通过分釜将系统内钴含量控制在160g/L-300g/L。

8. 根据权利要求3所述的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体的制备方法,其特征在于:所述步骤一中,通过调节溶液B的流速将浆料pH值稳定在7.5-7.6之间进行共沉淀反应。

9. 根据权利要求3所述的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体的制备方法,其特征在于:所述步骤二中,搅拌转速降低至30rpm。

一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料钴酸锂的前驱体技术领域,特别涉及一种碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体及其制备方法。

背景技术

[0002] 手机电池的发展对钴酸锂的能量密度提出了较高要求。提高钴酸锂的充电截止电压可有效提高电池的容量和能量密度,但此时钴酸锂晶体结构容易坍塌,循环性能恶化。铝掺杂能有效地提高钴酸锂晶体结构的稳定性,从而提高钴酸锂在高电压下的循环性能。传统固相法将四氧化三钴、含掺铝元素物质、碳酸锂进行混合,然后再进行高温煅烧制备掺铝钴酸锂,但铝元素在钴酸锂中分布不均匀,改善效果不明显。在前驱体制备阶段提前掺铝能改善后续煅烧阶段的掺杂均匀性,目前市面上绝大部分大粒径球形四氧化三钴都是采用沉淀法制备球形大粒径碳酸钴,然后煅烧制得,由于晶格、价态不相匹配,碳酸钴与铝无法均匀共沉淀,而且铝元素在碳酸盐体系中的沉淀极不稳定,易水解转化、重结晶造成铝偏析严重,掺杂不均匀。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种碳酸钴与铝能够均匀共沉淀,且铝元素在碳酸盐体系中的沉淀稳定,不易水解转化、重结晶不会造成铝偏析,掺铝均匀的纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体及其制备方法。

[0004] 为了达到上述目的,本发明所设计的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体,它是球形碳酸钴为主体材料,并在主体材料的体相内均匀分布纳米碱式碳酸铝钴晶体颗粒而形成的复合材料,其表达式为 $(1-x) [\text{CoCO}_3] \cdot x[\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,其中 $0.001 \leq x \leq 0.04$ 。

[0005] 作为优选,所述纳米碱式碳酸铝钴在复合物中所占的质量比例以Al/Co计量,在0.005-0.030之间。

[0006] 本发明的一种纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体的制备方法,具体步骤如下:

[0007] 步骤一:将可溶性钴盐和可溶性铝盐以摩尔比1:(0.011-0.065)配制成混合均匀的溶液A,配制摩尔浓度为2.5M-3.0M的碳酸盐溶液B;溶液B打底,加热到目标温度50℃-55℃,在转速为150rpm-200rpm的持续高速搅拌条件下,以380L/h的流速将溶液A加入反应釜,体系pH值降到7.6后,调整溶液A流速为600L/h,同时并投加入溶液B,通过调节溶液B的流速将浆料pH值稳定在7.4-7.6之间进行共沉淀反应,制备得到前驱体分散样;当分散样粒度到达3.5 μm-4.5 μm时加料完毕,停止搅拌,采用静止的方式进行固液分离,然后将上清液抽走,腾出空间继续投料,经过循环多次投料至晶种粒度到达8.0-10.0 μm;

[0008] 步骤二:将反应釜的浆料进行分釜操作,部分浆料转移到框式搅拌反应釜中进行快速生长,搅拌转速降低至20rpm-50rpm,继续加料,控制反应过程pH 值在7.6-7.7之间,恒

温50℃-55℃；投料3小时后停止加料，停止搅拌，静置分层，抽上清液，开启搅拌，继续进行下一轮投料，循环上述投料过程，并继续进行分釜操作，重复上述步骤直至复合前驱体达到终点粒度；将多次生长合成的复合前驱体物料过滤洗涤至杂质指标合格，然后进行干燥、过筛得到碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体粉体材料。

[0009] 作为优选，所述可溶性钴盐为硫酸钴、氯化钴、硝酸钴的一种或多种混合物。

[0010] 作为优选，所述可溶性铝盐为硫酸铝、氯化铝、硝酸铝的一种或多种混合物。

[0011] 作为优选，所述可溶性的碳酸盐为碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢铵、碳酸钾、碳酸氢钾的一种或几种的混合物。

[0012] 作为优选，所述高速搅拌采用三层斜叶推进式桨叶。

[0013] 作为优选，通过分釜将系统内钴含量控制在160g/L-300g/L。

[0014] 作为优选，所述步骤一中，以溶液B打底，升温至45℃。

[0015] 作为优选，所述步骤一中，通过调节溶液B的流速将浆料pH值稳定在 7.5-7.6之间进行共沉淀反应。

[0016] 作为优选，所述步骤二中，搅拌转速降低至30rpm。

[0017] 本发明前驱体的制备分为两个阶段，第一阶段为晶核分散期，反应起始阶段主体固料碳酸钴处于大量晶核团聚状态，采用强搅拌分散开；第二阶段为成型期，分散好的晶核经过生长逐步成形为粒度分布均匀，形貌较好的前驱体。在反应过程中首先形成纳米碱式碳酸铝钴和纳米级碳酸钴一次颗粒，碳酸钴的团聚速度快，纳米级的碳酸钴一次颗粒迅速团聚成微米级球形二次颗粒；通过后续反应微米级球形碳酸钴逐渐生长（而纳米碱式碳酸铝钴不生长），纳米碱式碳酸铝钴则逐渐均匀包夹分布在碳酸钴球形颗粒的内部。

[0018] 本发明在晶核分散阶段采用碳酸盐溶液B作为反应底液，使体系的过饱和度最大化。在前驱体分散样到达目标前采用单投的方式加入溶液A，得到分散性较好的类球形二次颗粒作为生长的基础。同时采用高速搅拌条件下制备出球形度好的复合颗粒，以此作为后续生长的球形度基础。

[0019] 反应过程中为防止初期生长颗粒的团聚，生长前期控制较高转速，后续降低转速。在快速生长阶段采用较为平稳的搅拌让颗粒匀速生长，在保证球形度的前提下快速生长。通过控制温度和pH值来控制碱式碳酸铝钴的纳米形貌和分散均匀性。经过多次循环投料后，碳酸钴颗粒生长速度变慢，浆料固含量增高，搅拌阻力增大。为加快颗粒生长，采用分釜方式减少晶体数量，再经过多次循环投料，再次分釜，分釜后继续生长反应，直至达到目标粒度。

[0020] 本发明所得产品具有更好的铝分布均匀性，应用于钴酸锂(LCO)的制备，更易将Al均匀的掺入LCO晶格内部，具有优良的高电压循环性能。

附图说明

[0021] 图1-图3为本发明实施例1的扫描电镜照片。

[0022] 图4为本发明实施例1的XRD图。

具体实施方式

[0023] 实施例1：

[0024] 将硫酸钴和十八水硫酸铝溶解成混合溶液A,其中钴离子浓度120g/L,铝离子浓度3.38g/L;将碳酸氢铵溶解成浓度为220g/L的溶液B。

[0025] 以溶液B打底,升温至45℃,开启搅拌150rpm,以380L/h的流速单独加入溶液A至釜内pH值降到7.6,之后调整溶液A流速为600L/h,同时并投加入溶液B,通过调整溶液B的流速将pH值控制在7.5-7.6,分散样粒度到达4μm时加料完毕,停止搅拌,采用静止的方式进行固液分离,后将上清液抽走,腾出空间继续投料,重复进行以上操作至晶种粒度到达9μm。

[0026] 将反应釜的浆料进行第一次分釜,即放出一半浆料留着备用,另一半转移到框式搅拌的反应釜中进行快速长大,搅拌转速降低至30rpm,继续加料,控制反应过程pH值在7.6-7.7之间,恒温50℃。投料3小时后停止加料,停止搅拌,静置分层,抽上清液,开启搅拌,继续进行下一轮投料,循环上述投料过程10次,此时晶体粒径控制在14-15μm之间;

[0027] 将反应釜内浆料进行第二次分釜,即将一半物料转移至陈化槽,留一半在反应釜继续投料,保持反应条件不变,晶体进行修复生长反应,每次投料3小时后停止加料,关闭搅拌,静置分层,抽上清液,开启搅拌,再启动下一次加料,继续循环投料8次,此时晶体粒径达16-17μm;

[0028] 将反应釜内浆料进行第三次分釜,即将一半物料转移至陈化槽,留一半在反应釜继续投料,保持反应条件不变,每次投料3小时后停止加料,关闭搅拌,静置分层,抽上清液,开启搅拌,再启动下一次加料,继续循环投料4-6次,此时晶体粒径达20.5μm,合成完毕,得到纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体浆料。

[0029] 将浆料进行洗涤、脱水、干燥得到纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体粉体材料,粒度20.5μm,Al/Co的质量比为0.028。

[0030] 实施例2:

[0031] 将氯化钴和十八水硫酸铝溶解成混合溶液A,其中钴离子浓度150g/L,铝离子浓度3g/L;将碳酸氢铵溶解成浓度为220g/L的溶液B。

[0032] 以溶液B打底,升温至45℃,开启搅拌150rpm,以380L/h的流速单独加入溶液A至釜内pH值降到7.6,之后调整溶液A流速为600L/h,同时并投加入溶液B,通过调整溶液B的流速将pH值控制在7.5-7.6,分散样粒度到达4μm时加料完毕,停止搅拌,采用静止的方式进行固液分离,后将上清液抽走,腾出空间继续投料,重复进行以上操作至晶种粒度到达9μm。

[0033] 将反应釜的浆料进行第一次分釜,即放出一半浆料留着备用,另一半转移到框式搅拌的反应釜中进行快速长大,搅拌转速降低至30rpm,继续加料,控制反应过程pH值在7.6-7.7之间,恒温53℃。投料3小时后停止加料,停止搅拌,静置分层,抽上清液,开启搅拌,继续进行下一轮投料,循环上述投料过程10次,此时晶体粒度控制在14-15μm之间;

[0034] 将反应釜内浆料进行第二次分釜,即将一半物料转移至陈化槽,留一半在反应釜继续投料,保持反应条件不变,晶体进行修复生长反应,每次投料3小时后停止加料,关闭搅拌,静置分层,抽上清液,开启搅拌,再启动下一次加料,继续循环投料6-8次,此时晶体粒径达16.5μm;合成完毕,得到纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体浆料。

[0035] 将浆料进行洗涤、脱水、干燥得到纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体粉体材料,粒度16.5μm,Al/Co的质量比为0.02。

[0036] 实施例3:

[0037] 将硫酸钴和氯化铝溶解成混合溶液A,其中钴离子浓度90g/L,铝离子浓度0.8g/L

L;将碳酸氢铵溶解成浓度为220g/L的溶液B。

[0038] 以溶液B打底,升温至45℃,开启搅拌150rpm,以380L/h的流速单独加入溶液A至釜内pH值降到7.6,之后调整溶液A流速为600L/h,同时并投加入溶液B,通过调整溶液B的流速将pH值控制在7.5-7.6,分散样粒度到达4 μm 时加料完毕,停止搅拌,采用静止的方式进行固液分离,后将上清液抽走,腾出空间继续投料,重复进行以上操作至晶种粒度到达9 μm 。

[0039] 将反应釜的浆料进行第一次分釜,即放出一半浆料留着备用,另一半转移到框式搅拌的反应釜中进行快速长大,搅拌转速降低至30rpm,继续加料,控制反应过程pH值在7.6-7.7之间,恒温55℃。投料3小时后停止加料,停止搅拌,静置分层,抽上清液,开启搅拌,继续进行下一轮投料,循环上述投料过程8-10次,此时晶体粒度控制在15 μm ,合成完毕,得到纳米碱式碳酸铝钴 /碳酸钴复合球形前驱体浆料。

[0040] 将浆料进行洗涤、脱水、干燥得到纳米碱式碳酸铝钴/碳酸钴复合球形前驱体粉体材料,粒度15 μm ,Al/Co的质量比为0.0089。



图2

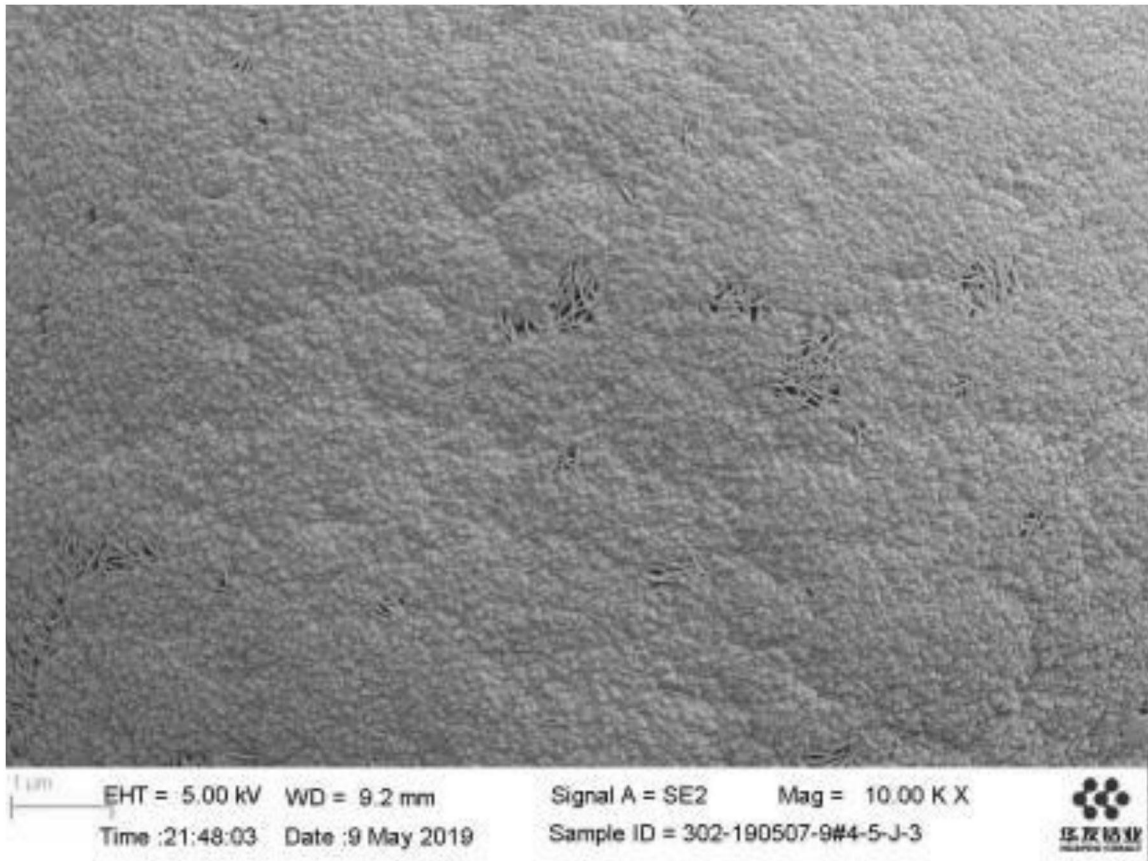


图3

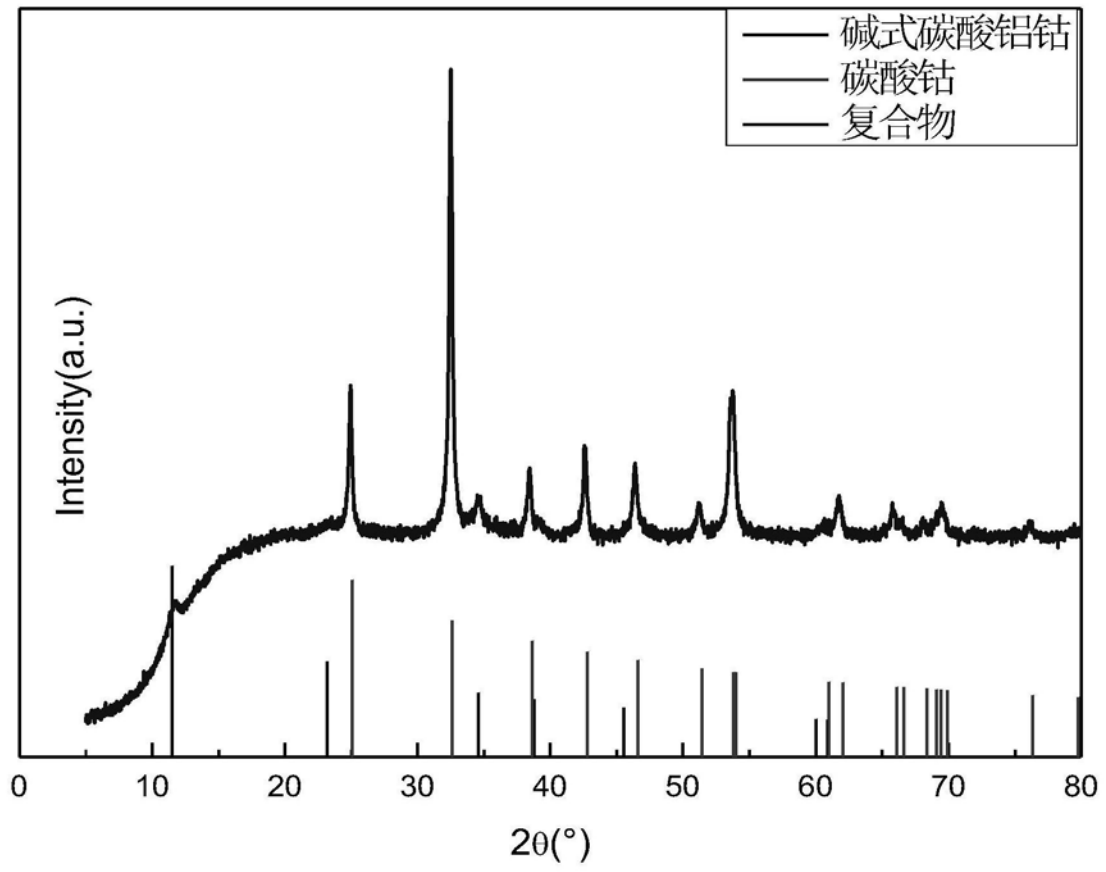


图4