



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910877 B

(45)授权公告日 2018.05.15

(21)申请号 201710166644.1

审查员 成慧明

(22)申请日 2017.03.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910877 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 深圳市沃特玛电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山新区坪山

竹坑社区工业区9栋1-3层

(72)发明人 唐超 饶睦敏 容亮斌 邓昌源

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

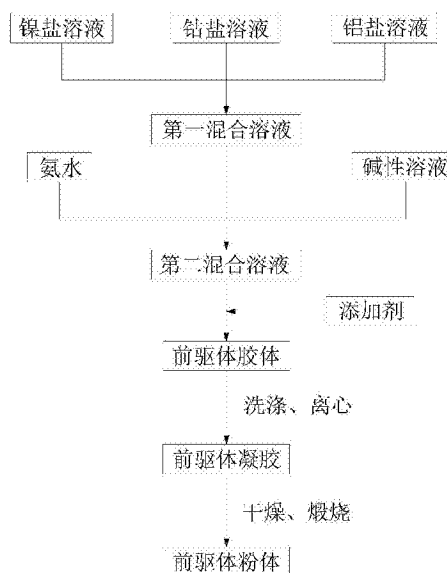
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种镍钴铝酸锂前驱体制备方法

(57)摘要

本发明提供一种镍钴铝酸锂前驱体制备方法,包括以下步骤:1)按照摩尔比为Ni:Co:Al=(0.6-0.9):(0.05-0.3):(0.01-0.1)的比例将镍盐溶液、钴盐溶液及铝盐溶液混合形成第一混合溶液;2)将所述第一混合溶液加入到氨水中,搅拌均匀后采用碱性溶液调节pH值形成pH $\geq$ 12的第二混合溶液;3)向所述第二混合溶液中加入适量的添加剂,搅拌均匀后静置陈化10-24h形成前驱体胶体;4)将所述前驱体胶体先用蒸馏水洗涤,再用醇类液体洗涤,然后离心浓缩得到前驱体凝胶;5)将所述前驱体凝胶在200-300℃下干燥4-8h,然后在1100-1600℃下煅烧3-6h即可获得前驱体粉体。



1. 一种镍钴铝酸锂前驱体制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 按照摩尔比为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al} = (0.6-0.9):(0.05-0.3):(0.01-0.1)$ 的比例将镍盐溶液、钴盐溶液及铝盐溶液混合形成第一混合溶液;

2) 将所述第一混合溶液加入到氨水中,搅拌均匀后采用碱性溶液调节pH值形成 $\text{pH} \geq 12$ 的第二混合溶液;

3) 向所述第二混合溶液中加入适量的添加剂,搅拌均匀后静置陈化10-24h形成前驱体胶体,其中,所述添加剂为氟化铵、尿素及硫脲中的至少一种;

4) 将所述前驱体胶体先用蒸馏水洗涤,再用醇类液体洗涤,然后离心浓缩得到前驱体凝胶;

5) 将所述前驱体凝胶在200-300℃下干燥4-8h,然后在1100-1600℃下煅烧3-6h即可获得前驱体粉体。

2. 如权利要求1所述的镍钴铝酸锂前驱体制备方法,其特征在于:所述镍盐为硫酸镍、氯化镍、硝酸镍、碱式碳酸镍及醋酸镍中的至少一种;所述钴盐为硫酸钴、硝酸钴、氯化钴及草酸钴中的至少一种;所述铝盐为硝酸铝、硫酸铝、氯化铝及其水合物中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的镍钴铝酸锂前驱体制备方法,其特征在于:所述氨水的质量分数为5%-25%。

4. 如权利要求1所述的镍钴铝酸锂前驱体制备方法,其特征在于:所述碱性溶液为NaOH溶液、 Na_2CO_3 或者 NH_4HCO_3 溶液。

5. 如权利要求1所述的镍钴铝酸锂前驱体制备方法,其特征在于:步骤2)与步骤3)中,搅拌时转速大于4000r/min。

6. 如权利要求1所述的镍钴铝酸锂前驱体制备方法,其特征在于:所述添加剂的加入量相对于所述第二混合溶液的质量分数为0.01-0.05%。

7. 如权利要求1所述的镍钴铝酸锂前驱体制备方法,其特征在于:所述醇类为乙醇、正丁醇、正丙醇、乙二醇、异丁醇中的至少一种。

一种镍钴铝酸锂前驱体制备方法

【技术领域】

【0001】 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,尤其涉及一种镍钴铝酸锂前驱体制备方法。

【背景技术】

【0002】 锂离子电池作为新一代环保电池,已成为电池产业发展的重点之一,市场对锂离子电池能量密度的要求也越来越高。正极材料是制约锂离子电池能量密度提升的关键因素,因此具有放电比容量高、低温和倍率性能好的三元正极材料得到了市场的重视,尤其是镍钴铝酸锂作为正极材料,对电池容量、质量能量密度、体积能量密度方面都有较大的提高。三元正极材料的各项物理化学和电化学性能与前驱体有关,因而提高前驱体质量对于提高镍钴铝酸锂正极材料的各项物理和电化学性能,例如,碾压密度、倍率放电性能、循环稳定性能等起到至关重要的影响。

【0003】 目前,镍钴铝酸锂的前驱体通常采用控制结晶法制备,然而该方法无法保证镍、钴和铝三种元素的混合均匀度,制得的前驱体性能不稳定。鉴于此,实有必要提供一种镍钴铝酸锂前驱体的制备方法以克服以上缺陷。

【发明内容】

【0004】 本发明的目的是提供一种镍钴铝酸锂前驱体制备方法,能够有效的制备出性能稳定的锂离子电池三元正极材料前驱体。

【0005】 为了实现上述目的,本发明提供一种镍钴铝酸锂前驱体制备方法,包括以下步骤:

【0006】 1)按照摩尔比为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al} = (0.6-0.9):(0.05-0.3):(0.01-0.1)$ 的比例将镍盐溶液、钴盐溶液及铝盐溶液混合形成第一混合溶液;

【0007】 2)将所述第一混合溶液加入到氨水中,搅拌均匀后采用碱性溶液调节pH值形成 $\text{pH} \geq 12$ 的第二混合溶液;

【0008】 3)向所述第二混合溶液中加入适量的添加剂,搅拌均匀后静置陈化10-24h形成前驱体胶体,其中,所述添加剂为氟化铵、尿素及硫脲中的至少一种;

【0009】 4)将所述前驱体胶体先用蒸馏水洗涤,再用醇类液体洗涤,然后离心浓缩得到前驱体凝胶;

【0010】 5)将所述前驱体凝胶在200-300℃下干燥4-8h,然后在1100-1600℃下煅烧3-6h即可获得前驱体粉体。

【0011】 在一个优选实施方式中,所述镍盐为硫酸镍、氯化镍、硝酸镍、碱式碳酸镍及醋酸镍中的至少一种;所述钴盐为硫酸钴、硝酸钴、氯化钴及草酸钴中的至少一种;所述铝盐为硝酸铝、硫酸铝、氯化铝及其水合物中的至少一种。

【0012】 在一个优选实施方式中,所述氨水的质量分数为5%-25%。

【0013】 在一个优选实施方式中,所述碱性溶液为NaOH溶液、 Na_2CO_3 或者 NH_4HCO_3 溶液。

【0014】 在一个优选实施方式中,步骤2)与步骤3)中,搅拌时转速大于4000r/min。

[0015] 在一个优选实施方式中,所述添加剂的加入量相对于所述第二混合溶液的质量分数为0.01-0.05%。

[0016] 在一个优选实施方式中,所述醇类为乙醇、正丁醇、正丙醇、乙二醇、异丁醇中的至少一种。

[0017] 本发明提供的镍钴铝酸锂前驱体制备方法采用反相沉淀的方法,有效解决了 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 及 Al^{3+} 沉淀不均匀的问题;通过使用添加剂控制结晶的颗粒度,使前驱体胶体热处理后的前驱体粉体不需要进行研磨处理即可达到纳米级,能够有效保障产品质量;此外,该方法工艺简单,便于大规模的工业化生产。

【附图说明】

[0018] 图1为本发明提供的镍钴铝酸锂前驱体制备方法的流程框图。

[0019] 图2为图1所示的镍钴铝酸锂前驱体制备方法由实施例1获得的镍钴铝酸锂前驱体的SEM图。

[0020] 图3为图1所示的镍钴铝酸锂前驱体制备方法由实施例2获得的镍钴铝酸锂前驱体的SEM图。

【具体实施方式】

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案和有益技术效果更加清晰明白,以下结合附图和具体实施方式,对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的具体实施方式仅仅是为了解释本发明,并不是为了限定本发明。

[0022] 请参考图1,本发明提供一种镍钴铝酸锂前驱体制备方法,包括以下步骤:

[0023] 1) 按照摩尔比为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al} = (0.6-0.9):(0.05-0.3):(0.01-0.1)$ 的比例将镍盐溶液、钴盐溶液及铝盐溶液混合形成第一混合溶液;

[0024] 2) 将所述第一混合溶液加入到质量分数为5%-25%的氨水中,搅拌均匀后采用碱性溶液调节pH值形成 $\text{pH} \geq 12$ 的第二混合溶液;

[0025] 3) 向所述第二混合溶液中加入适量的添加剂,搅拌均匀后静置陈化10-24h形成前驱体胶体;

[0026] 4) 将所述前驱体胶体先用蒸馏水洗涤,再用醇类液体洗涤,然后离心浓缩得到前驱体凝胶;

[0027] 5) 将所述前驱体凝胶在200-300℃下干燥4-8h,然后在1100-1600℃下煅烧3-6h即可获得前驱体粉体。

[0028] 具体地,所述镍盐为可溶性镍盐,可以是硫酸镍、氯化镍、硝酸镍、碱式碳酸镍及醋酸镍中的至少一种;所述钴盐为可溶性钴盐,可以是硫酸钴、硝酸钴、氯化钴及草酸钴中的至少一种;所述铝盐为可溶性铝盐,可以是硝酸铝、硫酸铝、氯化铝及其水合物中的至少一种。所述碱性溶液为NaOH溶液、 Na_2CO_3 或者 NH_4HCO_3 溶液。所述添加剂为氟化铵、尿素及硫脲中的至少一种且所述添加剂的加入量相对于所述第二混合溶液的质量分数为0.01-0.05%。所述醇类为乙醇、正丁醇、正丙醇、乙二醇、异丁醇中的至少一种。进一步地,步骤2)与步骤3)中,搅拌采用高速搅拌或强力搅拌,搅拌时转速大于4000r/min。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例中,将等体积的浓度分别为0.9mol/L、0.3mol/L及0.1mol/L的氯化镍溶液、氯化钴溶液及氯化铝溶液混合形成第一混合溶液;将所述第一混合溶液加入到质量分数为25%的氨水中,以4500r/min的转速高速搅拌均匀后采用NaOH溶液调节pH值形成pH=12的第二混合溶液;向所述第二混合溶液中加入适量的添加剂,其中,所述添加剂的加入量相对于所述第二混合溶液的质量分数为0.05%,然后以4500r/min的转速高速搅拌均匀后静置陈化24h形成前驱体胶体;将所述前驱体胶体依次用蒸馏水与无水乙醇洗涤,然后离心浓缩得到前驱体凝胶;将所述前驱体凝胶在300℃下干燥8h,然后在1600℃下煅烧6h即可获得前驱体粉体。用扫描电子显微镜(SEM)对获得的上述前驱体粉体进行观察,结果如图2所示。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施例中,将等体积的浓度分别为0.6mol/L、0.05mol/L及0.01mol/L的氯化镍溶液、氯化钴溶液及氯化铝溶液混合形成第一混合溶液;将所述第一混合溶液加入到质量分数为5%的氨水中,以4500r/min的转速高速搅拌均匀后采用NaOH溶液调节pH值形成pH=12的第二混合溶液;向所述第二混合溶液中加入适量的添加剂,其中,所述添加剂的加入量相对于所述第二混合溶液的质量分数为0.01%,然后以4500r/min的转速高速搅拌均匀后静置陈化10h形成前驱体胶体;将所述前驱体胶体依次用蒸馏水与无水乙二醇洗涤,然后离心浓缩得到前驱体凝胶;将所述前驱体凝胶在200℃下干燥4h,然后在1100℃下煅烧3h即可获得前驱体粉体。用扫描电子显微镜对获得的上述前驱体粉体进行观察,结果如图3所示。

[0033] 本发明提供的镍钴铝酸锂前驱体制备方法采用反相沉淀的方法,有效解决了 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 及 Al^{3+} 沉淀不均匀的问题;通过使用添加剂控制结晶的颗粒度,使前驱体胶体热处理后的前驱体粉体不需要进行研磨处理即可达到纳米级,能够有效保障产品质量;此外,该方法工艺简单,便于大规模的工业化生产。

[0034] 本发明并不仅仅限于说明书和实施方式中所描述,因此对于熟悉领域的人员而言可容易地实现另外的优点和修改,故在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念的精神和范围的情况下,本发明并不限于特定的细节、代表性的设备和这里示出与描述的图示示例。

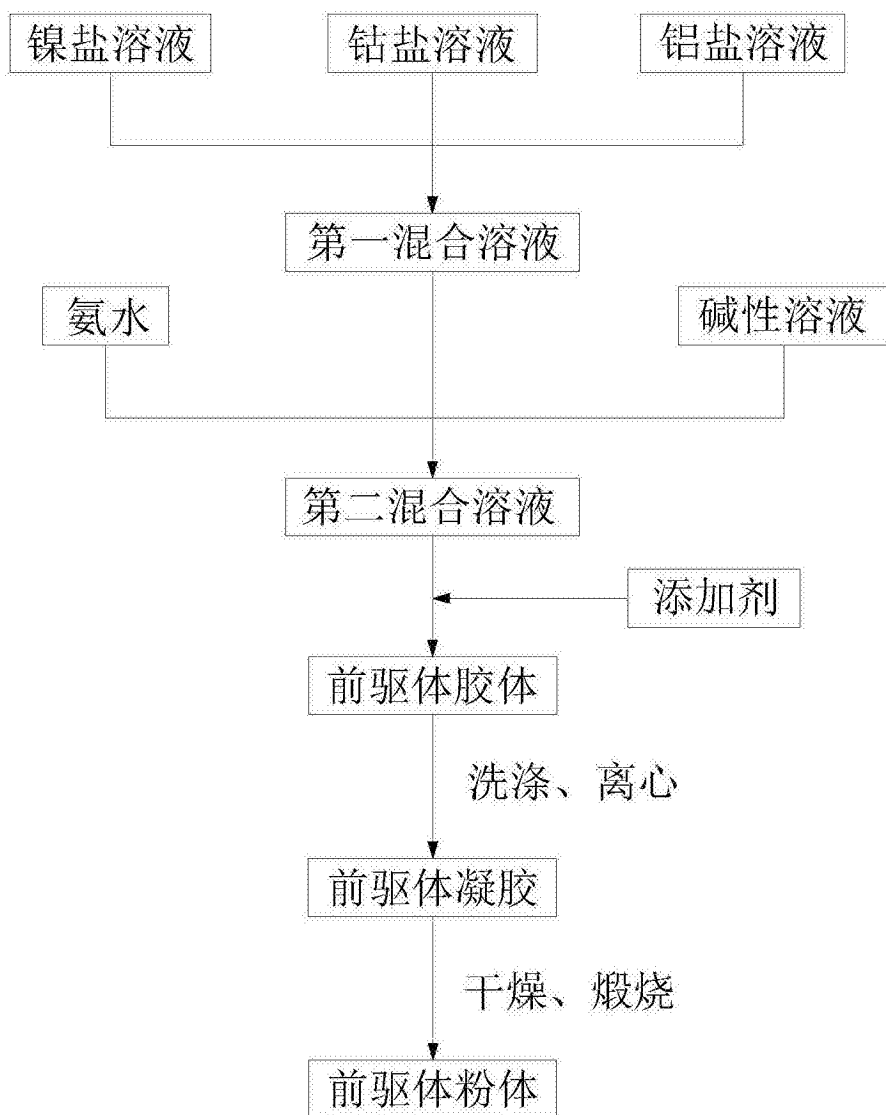


图1

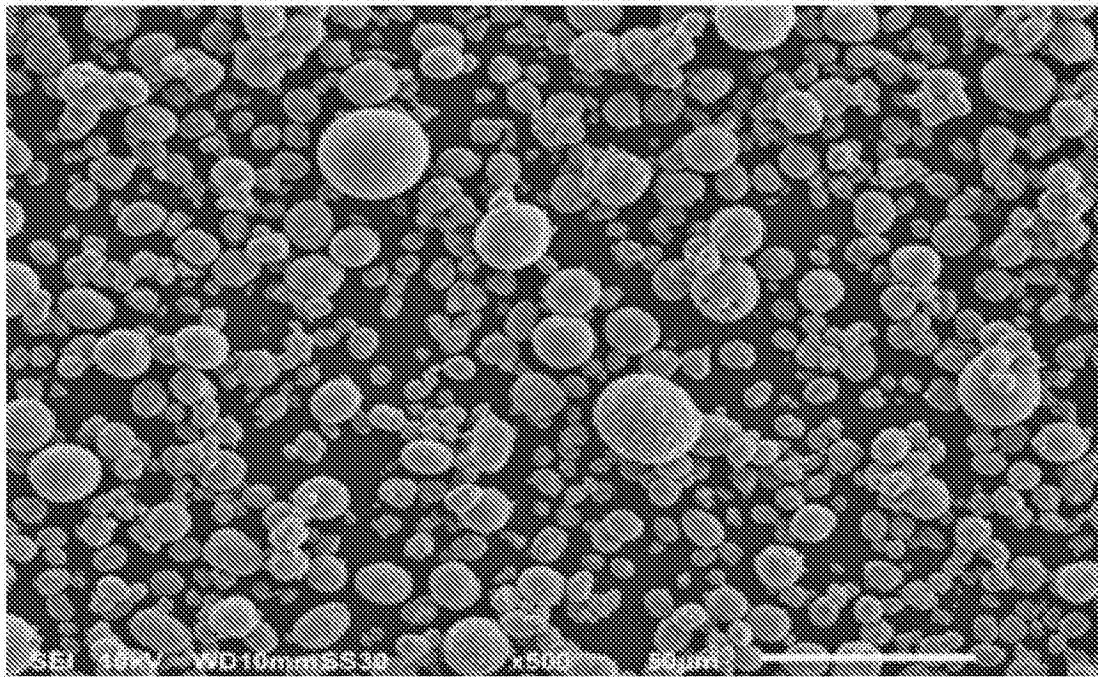


图2

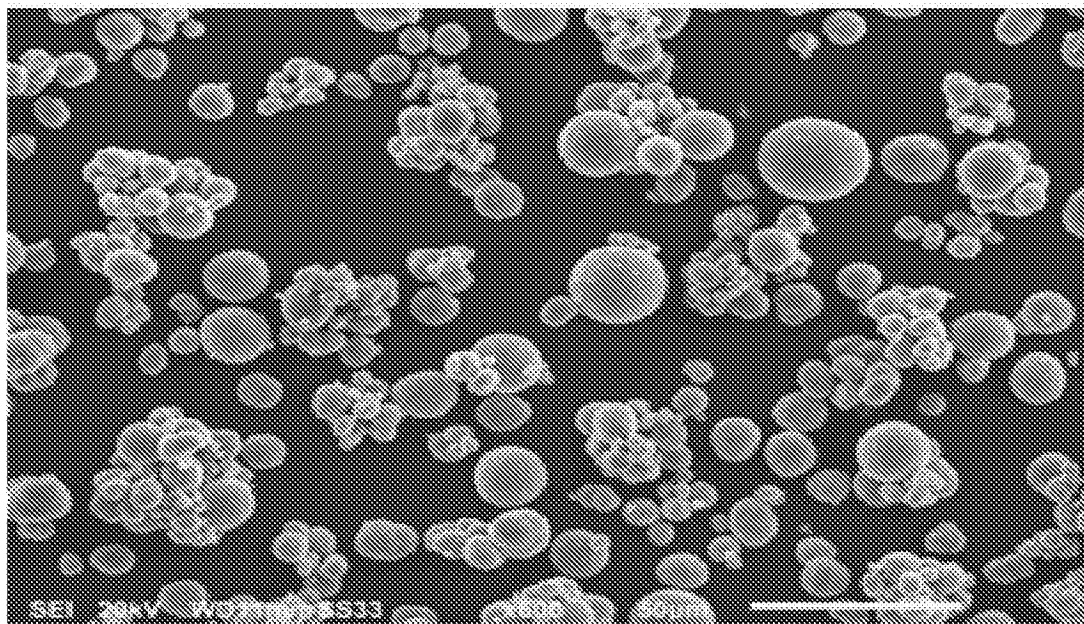


图3