



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105932269 B

(45)授权公告日 2019.04.30

(21)申请号 201610349348.0

(22)申请日 2016.05.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105932269 A

(43)申请公布日 2016.09.07

(73)专利权人 浙江美达瑞新材料科技有限公司

地址 314400 浙江省嘉兴市海宁市海宁经济开发区双联路128号科创中心2号3楼

(72)发明人 赵斌 毛玉琴 韩斑

(74)专利代理机构 北京中政联科专利代理事务所(普通合伙) 11489

代理人 吴建锋

(51)Int.Cl.

H01M 4/48(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 102544471 A,2012.07.04,全文.

US 2016/0118693 A1,2016.04.28,全文.

KR 10-2016-0002576 A,2016.01.08,全文.

CN 1805182 A,2006.07.19,说明书第2页第2段-第5页最后1段.

CN 1805182 A,2006.07.19,说明书第2页第2段-第5页最后1段.

JP 特开2013-220967 A,2013.10.28,摘要,说明书第[0014]-[0021]段,图1.

JP 特开2013-220967 A,2013.10.28,摘要,说明书第[0014]-[0021]段,图1.

CN 102148374 A,2011.08.10,说明书第[0006]-[0018]段.

CN 104487384 A,2015.04.01,说明书第[0039]-[0090]段.

CN 102867951 A,2013.01.09,全文.

CN 102810666 A,2012.12.05,全文.

审查员 钟丽敏

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法

(57)摘要

本发明提供一种喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法,其包括以下步骤:S1,将锂源以及金属化合物按比例加入到溶剂中混合均匀,形成混合浆料前驱体;以及S2,将所述混合浆料前驱体以喷雾的方式喷入热解炉内,使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成所需的锂离子电池正极材料,其中,所述热解炉的温度控制在650~850℃。

S1, 将锂源以及金属化合物按比例加入到溶剂中混合均匀, 形成混合浆料前驱体

S2, 将所述混合浆料前驱体以喷雾的方式喷入热解炉内, 使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成所需的锂离子电池正极材料, 其中, 所述热解炉的温度控制在650-850 摄氏度

1. 一种喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法,其包括以下步骤:

S1,将锂源以及金属化合物按比例加入到溶剂中混合均匀,形成混合浆料前驱体,所述混合浆料前驱体中金属离子的浓度为 4mol/L – 8mol/L ;以及

S2,将所述混合浆料前驱体以喷雾的方式喷入热解炉内,并在将所述混合浆料前驱体以喷雾的方式喷入热解炉内时,同时通入氧气或氧气与可燃性气体的混合物,使所述锂源以及金属化合物经过热解或燃烧形成所需的锂离子电池正极材料,其中,所述热解炉的温度控制在 650 – 850°C ,在通入所述混合浆料前驱体与氧气或氧气与可燃性气体的混合物时,将所述混合浆料前驱体从所述热解炉的顶部垂直喷入所述热解炉内,并将氧气或氧气与可燃性气体的混合物从所述热解炉的底部沿炉壁切线方向水平喷入所述热解炉内。

2. 一种如权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤S1中,进一步加入掺杂金属化合物,所述掺杂金属化合物为钛掺杂金属化合物、铝掺杂金属化合物、镁掺杂金属化合物、镉掺杂金属化合物、钒掺杂金属化合物、钼掺杂金属化合物、钨掺杂金属化合物、铈掺杂金属化合物、铌掺杂金属化合物、铷掺杂金属化合物、铯掺杂金属化合物、铊掺杂金属化合物或其混合物。

3. 一种如权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤S1中,所述锂源按化学计量比的 110% – 120% 加入到所述溶剂中混合均匀。

4. 一种如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述溶剂为易挥发、可燃性的有机溶剂。

5. 一种如权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤S2中,所述热解炉的温度控制在 700 – 750°C 。

6. 一种如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述混合浆料前驱体的注入速度为 100 – 500kg/h 。

喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子正极材料的制备方法,尤其涉及一种喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为新一代的绿色环保电源,其具有能量密度大、电压高、自放电小、无记忆效应等优点,广泛应用于手机、相机、笔记本电脑、电动工具、电动自行车及电动汽车等产品。随着电子产品的快速发展对锂离子电池的能量和功率要求越来越高,而锂离子电池的正极材料是锂离子电池的重要组成部分,是锂离子电池性能的主要影响因素。

[0003] 目前合成锂离子电池正极材料的方法主要有高温固相反应法,液相沉淀法和溶胶凝胶法。其中高温固相反应法制备正极材料由于原料的混合不够均匀,合成的正极材料的形貌难以控制,材料的尺寸较大,粒径分布不均匀,同时在混料和研磨的过程中会引入杂质,对正极材料电化学性能的改善并不明显。不同于高温固相反应法,液相沉淀法和溶胶凝胶法各组分能够实现分子间的混合,解决了高温固相反应法的混合不均匀问题,同时合成的粉体形貌可控,晶粒尺寸小,粒径分布范围窄,但是沉淀法和凝胶溶胶法具有制备工艺复杂,步骤繁多,同时需要大量的溶剂,生产成本高等缺点,难于实现大规模连续性工业化生产。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法,从而可以解决上述问题。

[0005] 本发明提供一种喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法,其包括以下步骤:

[0006] S1,将锂源以及金属化合物按比例加入到溶剂中混合均匀,形成混合浆料前驱体;以及

[0007] S2,将所述混合浆料前驱体以喷雾的方式喷入热解炉内,使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成所需的锂离子电池正极材料,其中,所述热解炉的温度控制在650-850℃。

[0008] 优选的,在步骤S1中,进一步加入掺杂金属化合物,所述掺杂金属化合物为钛掺杂金属化合物、铝掺杂金属化合物、镁掺杂金属化合物、锆掺杂金属化合物、钒掺杂金属化合物、钼掺杂金属化合物、钇掺杂金属化合物、铈掺杂金属化合物、铌掺杂金属化合物、铷掺杂金属化合物、锌掺杂金属化合物或其混合物。

[0009] 优选的,所述锂源、所述金属化合物以及所述掺杂金属化合物为相应的金属氧化物、硝酸盐、硫酸盐、氯化盐中的至少一种。

[0010] 优选的,在步骤S1中,所述锂源按化学计量比的110%~120%加入到所述溶剂中混合均匀。

- [0011] 优选的,所述溶剂为易挥发、可燃性的有机溶剂。
- [0012] 优选的,在步骤S2中,将所述混合浆料前驱体从所述热解炉的顶部垂直喷入所述热解炉内,并将氧气/和可燃性气体从所述热解炉的底部沿炉壁切线方向水平喷入所述热解炉内,从而使所述锂源以及所述金属化合物经过燃烧形成所需的锂离子电池正极材料。
- [0013] 优选的,在步骤S2中,所述热解炉的温度控制在700-750℃。
- [0014] 优选的,所述混合浆料前驱体中金属离子的浓度为1mol/L-10mol/L。
- [0015] 优选的,所述混合浆料前驱体中金属离子的浓度为4mol/L-8mol/L。
- [0016] 优选的,所述混合浆料前驱体的注入速度为100-500kg/h。
- [0017] 相较于现有技术,本发明所述的喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法具有以下优点:
- [0018] (1) 该制备方法工艺简单,可控性好,混合浆料在热解炉内由液滴经过燃烧或热解直接形成最终产品,和传统的液相法相比省去了烧结和研磨工序,缩短了材料的合成周期,避免了研磨工序杂质的引入,有效地降低了生产成本,提高了材料的纯度,并易于大规模连续性的工业化生产。
- [0019] (2) 使用该高温自分解氧化方法制备的正极材料纯度高,粒径分布均匀,具有优良的可加工性能和电化学性能。
- [0020] (3) 可通过调整混合浆料的浓度和喷雾速度方便调控正极材料的粒径大小和粒径分布。
- [0021] (4) 在热解炉的底部通入氧气和可燃性气体一方面可使炉内的气氛为氧化环境,促使正极材料前体在热解炉内均匀热解氧化,成核并生长,所得的正极材料的晶化程度高;另一方面可燃性气体在炉内和氧气的燃烧反应可以有效提高炉内的温度;再一方面氧气和可燃气体沿炉壁的切线方向水平注入可以在热解炉底部形成漩涡,延长正极材料在高温中的滞留时间,使正极材料的更充分晶化成长,达到更为优异的电化学性。再者,高温自氧化环境还能够有效去除有机杂质,提高产品纯度。

附图说明

- [0022] 图1为本发明实施例提供的喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法流程图。
- [0023] 图2为本发明实施例提供的喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法所获得的正极材料的扫描电镜照片图。
- [0024] 图3为本发明实施例提供的喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法所获得的正极材料的XRD图谱。

具体实施方式

- [0025] 下面将对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施方式仅仅是本发明一部分实施方式,而不是全部的实施方式。基于本发明中的实施方式,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式,都属于本发明保护的范围。
- [0026] 请参照图1,本发明提供一种喷雾燃烧热解制备锂离子电池正极材料的方法,其包

括以下步骤:

[0027] S1,将锂源以及金属化合物按比例加入到溶剂中混合均匀,形成混合浆料前驱体;以及

[0028] S2,将所述混合浆料前驱体以喷雾的方式喷入热解炉内,使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成所需的锂离子电池正极材料,其中,所述热解炉的温度控制在650-850℃。

[0029] 优选的,所述的锂离子电池正极材料包括钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、富锂三元材料。

[0030] 在步骤S1中,所述锂源可以为锂的金属氧化物、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂中的至少一种。所述金属化合物可以为合成所述锂离子电池正极材料的金属氧化物、硝酸盐、硫酸盐、氯化盐中的至少一种。所述锂离子电池正极材料可以为钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂或富锂三元材料等常用的锂离子正极材料。

[0031] 所述溶剂可以为水或易挥发的有机溶剂,优选的,所述溶剂可以为易挥发且可燃性的有机溶剂。选用易挥发且可燃性的有机溶剂,可以在步骤S2中作为燃料,使锂源以及金属化合物充分热解或燃烧。优选为,含有1~5个碳原子的有机溶剂。

[0032] 由于锂原子在反应过程容易丢失,因此,在步骤S1中,优选的,所述锂源按化学计量比的110%~120%加入到所述溶剂中混合均匀。更优选的,所述锂源按化学计量比的110%~115%加入到所述溶剂中混合均匀。

[0033] 所述混合浆料前驱体中金属离子的浓度不限,优选的,所述混合浆料前驱体中金属离子的浓度为1mol/L-10mol/L。更优选的,所述混合浆料前驱体中金属离子的浓度为4mol/L-8mol/L。离子浓度太低不仅产率低,而且所制备的材料颗粒过小,比表面积过大,材料的加工性能和电池的循环性能差,离子浓度过高不仅不利于充分反应,而且所制备的材料颗粒过大,材料的倍率性能差。另外,通过合理控制浓度还可以方便的调控正极材料的粒径大小和粒径分布。

[0034] 在步骤S1中,优选的,进一步加入掺杂金属化合物,所述掺杂金属化合物为钛掺杂金属化合物、铝掺杂金属化合物、镁掺杂金属化合物、锆掺杂金属化合物、钒掺杂金属化合物、钼掺杂金属化合物、钇掺杂金属化合物、铈掺杂金属化合物、铌掺杂金属化合物、铷掺杂金属化合物、锌掺杂金属化合物或其混合物。所述掺杂金属化合物可以为合成所述锂离子电池正极材料的金属氧化物、硝酸盐、硫酸盐、氯化盐中的至少一种。加入掺杂技术元素,可以进一步提高正极材料的性能。

[0035] 在步骤S2中,将所述混合浆料前驱体以喷雾的方式喷入热解炉内时,需要同时通入氧气或氧气与其他可燃性的混合物,从而使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成所需的锂离子电池正极材料。优选的,将所述混合浆料前驱体从所述热解炉的顶部垂直喷入所述热解炉内,并将氧气/和可燃性气体从所述热解炉的底部沿炉壁切线方向水平喷入所述热解炉内,从而可以在热解炉底部形成漩涡,延长正极材料在高温中的滞留时间,使正极材料的更充分晶化成长,达到更为优异的电化学性,正极材料在高温中的滞留时间可以通过调整氧气/和可燃性气体的流量进行调控。进一步的,高温自氧化环境还能够有效去除有机杂质,提高产品纯度。

[0036] 优选的,所述热解炉的温度控制在700-750℃。更优选的,所述热解炉的温度控制

在720-750℃。

[0037] 所述混合浆料前驱体的注入速度不限。优选的,所述混合浆料前驱体的注入速度为100-500kg/h。更优选的,所述混合浆料前驱体的注入速度为200-400kg/h。可以理解,注入速度过小不仅不利于提高生产效率,同时所制备的材料的颗粒小,比表面积大,材料的加工性能和循环性能差,注入速度过大不仅不利于充分反应,同时所制备的材料的颗粒大,材料的倍率性能差。另外,通过合理控制注入速度还可以方便的调控正极材料的粒径大小和粒径分布。

[0038] 进一步的,所述制备方法可以进一步包括步骤:

[0039] S3,回收所述热解炉所产生的尾气。

[0040] 具体的,可以利用尾气吸收装置对尾气进行吸收、提纯后制备成硝酸、硫酸和盐酸等副产品,有效控制了污染排放,同时能够提高利润。

[0041] 实施例1

[0042] 将硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝按 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=1.1-1.2:0.85:0.1:0.05$ 的比例溶于无水乙醇中进行高速搅拌30分钟,然后进行超声10分钟,依次高速搅拌、超声循环3次,形成混合浆料前体,其中金属离子总浓度为 7mol/L ;将上述浆料以喷雾的方式以 500kg/h 的速度从热解炉的上部垂直喷入热解炉内热解或燃烧,同时,在热解炉的底部沿炉壁切线方向水平喷入氧气,使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,其中,所述热解炉的温度控制在 700°C 。

[0043] 请参照图2-3,将得到的正极材料的电化学性能测试采用蓝电电池测试系统在 25°C 下进行测试,测试电压范围为 $3\text{V}\sim 4.3\text{V}$;倍率性能测试条件: 0.2C 充放电一次, 0.2C 充电 $0.5\text{C}/1\text{C}/5\text{C}/10\text{C}$ 各放电一次;循环性能测试条件:以 1C 倍率进行充放电,循环500周,考察容量保持率。正极材料在 0.2C 倍率下的放电比容量为 194.3mAh/g , 0.5C 倍率下放电比容量为 187mAh/g , 1C 倍率下的放电比容量为 182mAh/g , 5C 倍率下的放电比容量为 169mAh/g , 10C 倍率下的放电比容量为 162mAh/g , $10\text{C}/0.2\text{C}$ 放电比率为 83.4% ,倍率性能较好。 1C 充放电循环500周容量保持率大于 93% ,循环性能较好。

[0044] 实施例2

[0045] 将硝酸锂、硝酸钴按 $\text{Li}:\text{Co}=1.1-1.2:1$ 的比例溶于水中进行高速搅拌30分钟,然后进行超声10分钟,依次高速搅拌、超声循环3次,形成混合浆料前体,其中金属离子总浓度为 5mol/L ;将上述浆料以喷雾的方式以 450kg/h 的速度从热解炉的上部垂直喷入热解炉内热解或燃烧,同时,在热解炉的底部沿炉壁切线方向水平喷入氧气,使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成 LiCoO_2 ,其中,所述热解炉的温度控制在 750°C 。

[0046] 实施例3

[0047] 将硫酸锂、硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1.1-1.2:0.8:0.1:0.1$ 的比例溶于无水乙醇中进行高速搅拌30分钟,然后进行超声10分钟,依次高速搅拌、超声循环3次,形成混合浆料前体,其中金属离子总浓度为 6mol/L ;将上述浆料以喷雾的方式以 450kg/h 的速度从热解炉的上部垂直喷入热解炉内热解或燃烧,同时,在热解炉的底部沿炉壁切线方向水平喷入氧气,使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,其中,所述热解炉的温度控制在 650°C 。

[0048] 以上所述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,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

S1，将锂源以及金属化合物按比例加入到溶剂中混合均匀，形成混合浆料前驱体

S2，将所述混合浆料前驱体以喷雾的方式喷入热解炉内，使所述锂源以及所述金属化合物经过热解或燃烧形成所需的锂离子电池正极材料，其中，所述热解炉的温度控制在650-850 摄氏度

图1

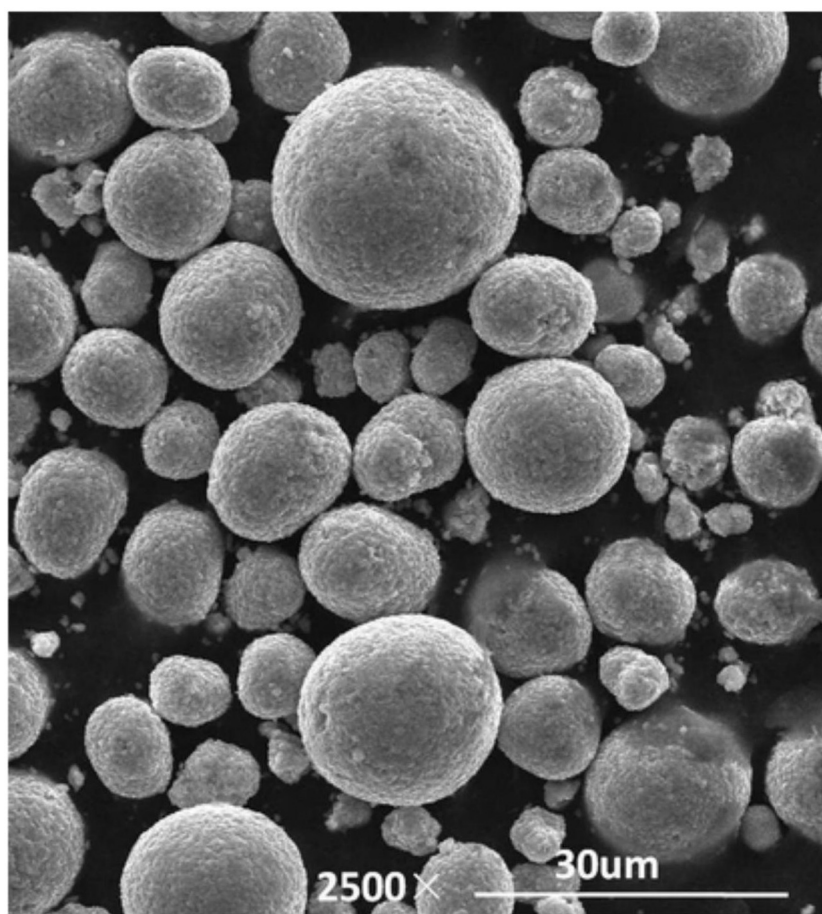


图2

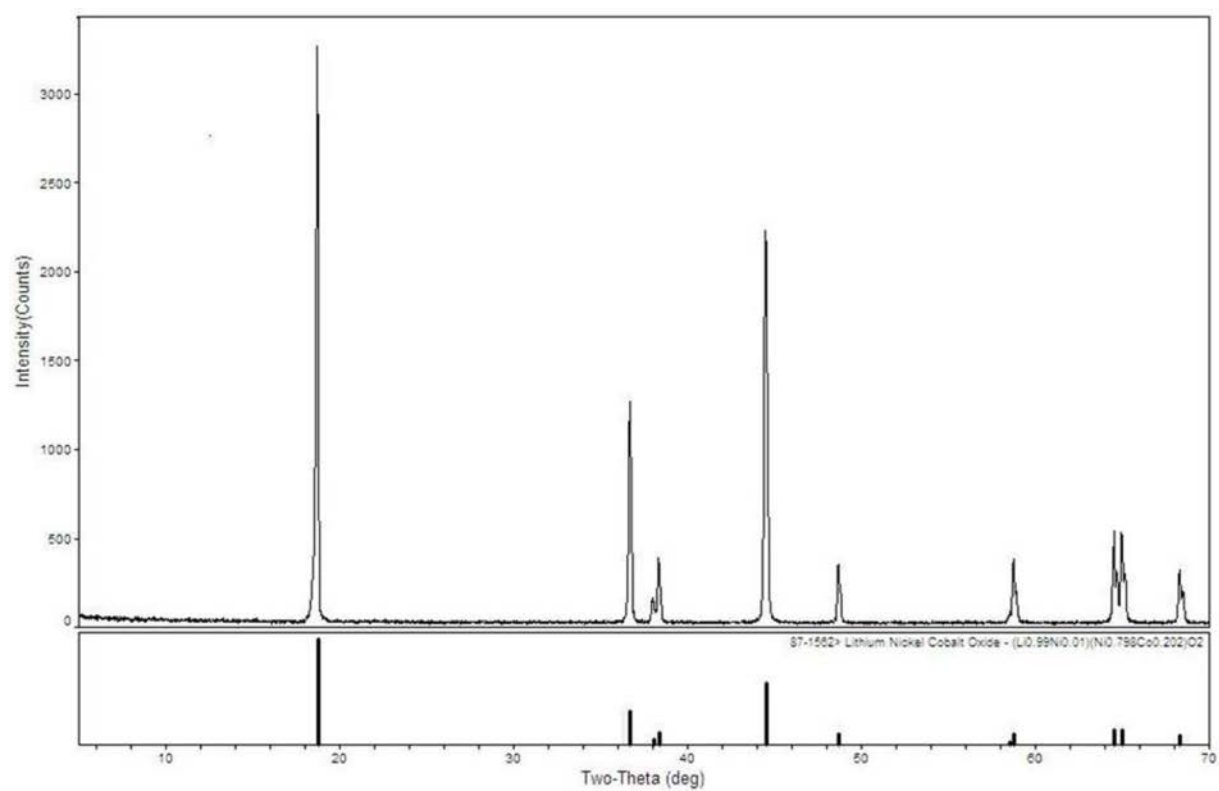


图3