



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103825021 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201410091324. 0

(22) 申请日 2014. 03. 12

(73) 专利权人 石哲文

地址 311814 浙江省绍兴市诸暨市店口镇侠
父村长澜 377 号

(72) 发明人 石哲文

(51) Int. Cl.

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

审查员 樊金鹏

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种稀土元素掺杂的复合钴酸锂正极材料的
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种稀土元素掺杂的复合钴酸
锂正极材料的制备方法，该稀土元素掺杂复合钴
酸锂的化学式为 $a\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Nd}_z\text{O}_2-\text{LiCoO}_2$ ，
其 中 : $a=0.5-0.6$, $x=0.3-0.4$, $y=0.2-0.3$,
 $z=0.02-0.045$, 该方法包括如下步骤:(1) 称取原
料;(2) 将上述原料分别配置成溶液, 反应, 陈化,
固液分离, 洗涤, 烘干, 烧结氧化, 得到钕掺杂复合
钴酸锂前驱体;(3) 将钕掺杂复合钴酸锂前驱体与
上述称量好的草酸锂混合, 二次烧结, 降温处
理, 粉碎、筛分, 得到产品。本发明制备的稀土元素
掺杂的复合钴酸锂正极材料, 先将在镍钴铝混合
形成三元材料提高颗粒粒径的基础上, 进一步掺
杂稀土元素 Nd 来改性以进一步提高物质活性和
稳定性, 制备过程采用湿法和干法结合的方式, 进
一步提升材料的振实密度。

1. 一种稀土元素掺杂的复合钴酸锂正极材料的制备方法,该稀土元素掺杂复合钴酸锂的化学式为 $a\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Nd}_z\text{O}_2-\text{LiCoO}_2$,其中 : $a = 0.5-0.6$, $x = 0.3-0.4$, $y = 0.2-0.3$, $z = 0.02-0.045$,该方法包括如下步骤 :

(1) 备料

按照上述化学式中的 Li、Ni、Al、Co、Nd 的摩尔量称取草酸锂、氯化镍、硫酸铝、四氧化三钴、硝酸铵,备用 ;

(2) 制备钕掺杂复合钴酸锂前驱体

将上述氯化镍溶于水配置成 1-2mol/L 的氯化镍溶液,同样将上述硫酸铝配置浓度为 1-2mol/L 的硫酸铝溶液,将上述硝酸铵配置成 0.05-0.1mol/L 的硝酸铵溶液,将这三种溶液混合均匀得到混合盐溶液;配置浓度为 2-3mol/L 的氢氧化钠溶液;配置浓度为 1-2mol/L 的氨水溶液;

将氨水溶液通过蠕动泵缓慢加入到上述混合盐溶液中,其中氨水溶液和混合盐溶液的体积比为 1:(3-5),搅拌 0.5-1h,搅拌均匀后加入已称取的四氧化三钴,充分搅拌 20-40min,待四氧化三钴表面完全浸润;

将上述氢氧化钠溶液通过蠕动泵加入到上述浸润有四氧化三钴的混合溶液中,控制反应的 pH 值在 10-11 范围内,反应的温度在 60-75℃ 范围内,搅拌速度在 400-500r/min 范围内,溶液添加结束后继续搅拌,陈化后,固液分离,用去离子水洗涤至 pH 小于 9,在 80-120℃ 的烘箱中烘干;

将烘干产物烧结氧化,烧结温度在 500-650℃ 之间,得到钕掺杂复合钴酸锂前驱体;

(3) 合成钕掺杂复合钴酸锂复合材料

将钕掺杂复合钴酸锂前驱体与上述称量好的草酸锂混合,将混合料在行星球磨机中以转速 300-400r/min 球磨 10-15h,干燥;

将干燥后的物料置于氩气和氧气的混合气氛中做二次烧结,其中氩气和氧气的体积比为 10:(2-3),第一次烧结温度在 700-900℃ 之间,保温 4-6h,第二次烧结温度在 900-1050℃ 之间,保温 8-10h;

二次烧结后降温处理,降温速率为 10-15℃ /min,降至室温后,再将烧结料粉碎、筛分,得到产品。

一种稀土元素掺杂的复合钴酸锂正极材料的制备方法

所属技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土元素掺杂的复合钴酸锂正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种新兴电源,它具有电压高、容量大、安全及环保等诸多有点,因此在二次电池领域受到广泛应用。锂电池主要由正极材料、负极材料、隔膜和电解液等构成,正极材料在锂电池的总成本中占据40%以上的比例,并且正极材料的性能直接影响了锂电池的各项性能指标,所以锂电正极材料在锂电池中占据核心地位。目前已经市场化的锂电正极材料包括钴酸锂、多元材料、锰酸锂和磷酸亚铁锂等产品,而钴酸锂又是目前生产工艺最为成熟、电池性能最可靠并获得最广泛商业应用的锂离子电池正极材料。

[0003] 在发挥相同容量的前提下,要提高电池的体积能量密度,就需提高电池活性物质单位体积的填充量。对于常用的钴酸锂材料而言,其颗粒越大,材料的压实密度就越大,体积填充量也就越大,其体积能量密度就越高。但是在对大颗粒钴酸锂材料的评价过程中发现:当颗粒增大以后,正极材料的电化学活性会降低,表现为循环性能和倍率放电性能的明显变差。

[0004] 以前的钴酸锂颗粒度在10微米以下时,其电化学性能好,循环性能优异,但其压实密度低,无法满足日益增长的能量密度的需求。而颗粒度在10微米以上的钴酸锂虽然可以提高电池的体积能量密度,但是由于其电化学活性差,导致其循环性能满足不了市场需求。因此需要进行更多的研究,以求解决颗粒在10微米以上的钴酸锂的循环性能变差这个问题,从而进一步提高二次锂离子电池的能量密度,以期满足市场的需求。

发明内容

[0005] 本发明提供一种稀土元素掺杂的复合钴酸锂正极材料的制备方法,使用该方法制备的正极材料,具有较大颗粒的以保持高能量密度的同时,还具良好的循环性能。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供的一种稀土元素掺杂的复合钴酸锂正极材料的制备方法,该稀土元素掺杂复合钴酸锂的化学式为 $a\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Nd}_z\text{O}_2-\text{LiCoO}_2$,其中: $a=0.5-0.6$, $x=0.3-0.4$, $y=0.2-0.3$, $z=0.02-0.045$,该方法包括如下步骤:

[0007] (1) 备料

[0008] 按照上述化学式中的Li、Ni、Al、Co、Nd的摩尔量称取草酸锂、氯化镍、硫酸铝、四氧化三钴、硝酸钕,备用;

[0009] (2) 制备钕掺杂复合钴酸锂前驱体

[0010] 将上述氯化镍溶于水配置成1-2mol/L的氯化镍溶液,同样将上述硫酸铝配置浓度为1-2mol/L的硫酸铝溶液,将上述硝酸钕配置成0.05-0.1mol/L的硝酸钕溶液,将这三种溶液混合均匀得到混合盐溶液;配置浓度为2-3mol/L的氢氧化钠溶液;配置浓度为1-2mol/L的氨水溶液;

[0011] 将氨水溶液通过蠕动泵缓慢加入到上述混合盐溶液中,其中氨水溶液和混合盐

溶液的体积比为 1:(3-5), 搅拌 0.5-1h, 搅拌均匀后加入已称取的四氧化三钴, 充分搅拌 20-40min, 待四氧化三钴表面完全浸润;

[0012] 将上述氢氧化钠溶液通过蠕动泵加入到上述浸润有四氧化三钴的混合溶液中, 控制反应的 pH 值在 10-11 范围内, 反应的温度在 60-75℃ 范围内, 搅拌速度在 400-500r/min 范围内, 溶液添加结束后继续搅拌, 陈化后, 固液分离, 用去离子水洗涤至 pH 小于 9, 在 80-120℃ 的烘箱中烘干;

[0013] 将烘干产物烧结氧化, 烧结温度在 500-650℃ 之间, 得到钕掺杂复合钴酸锂前驱体;

[0014] (3) 合成钕掺杂复合钴酸锂复合材料

[0015] 将钕掺杂复合钴酸锂前驱体与上述称量好的草酸锂混合, 将混合料在行星球磨机中以转速 300-400r/min 球磨 10-15h, 干燥;

[0016] 将干燥后的物料置于氩气和氧气的混合气氛中做二次烧结, 其中氩气和氧气的体积比为 10:2-3, 第一次烧结温度在 700-900℃ 之间, 保温 4-6h, 第二次烧结温度在 900-1050℃ 之间, 保温 8-10h;

[0017] 二次烧结后降温处理, 降温速率为 10-15℃ /min, 降至室温后, 再将烧结料粉碎、筛分, 得到产品。

[0018] 本发明制备的稀土元素掺杂的复合钴酸锂正极材料, 先将在镍钴铝混合形成三元材料提高颗粒粒径的基础上, 进一步掺杂稀土元素 Nd 来改性以进一步提高物质活性和稳定性, 制备过程采用湿法和干法结合的方式, 进一步提升材料的振实密度。因此该复合材料在用于锂离子电池时, 具有较高的首次放电可逆容量和较长的使用寿命。

具体实施方式

[0019] 实施例一

[0020] 本实施例制备的钕掺杂复合钴酸锂的化学式为 $0.5\text{LiNi}_{0.48}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_2-\text{LiCoO}_2$ 。按照上述化学式中的 Li、Ni、Al、Co、Nd 的摩尔量称取草酸锂、氯化镍、硫酸铝、四氧化三钴、硝酸钕, 备用。

[0021] 将上述氯化镍溶于水配置成 1mol/L 的氯化镍溶液, 同样将上述硫酸铝配置浓度为 1mol/L 的硫酸铝溶液, 将上述硝酸钕配置成 0.05mol/L 的硝酸钕溶液, 将这三种溶液混合均匀得到混合盐溶液; 配置浓度为 2mol/L 的氢氧化钠溶液; 配置浓度为 1mol/L 的氨水溶液。

[0022] 将氨水溶液通过蠕动泵缓慢加入到上述混合盐溶液中, 其中氨水溶液和混合盐溶液体积比为 1:3, 搅拌 0.5h, 搅拌均匀后加入已称取的四氧化三钴, 充分搅拌 20min, 待四氧化三钴表面完全浸润。

[0023] 将上述氢氧化钠溶液通过蠕动泵加入到上述浸润有四氧化三钴的混合溶液中, 控制反应的 pH 值在 10-11 范围内, 反应的温度在 60℃ 左右, 搅拌速度在 400r/min, 溶液添加结束后继续搅拌, 陈化后, 固液分离, 用去离子水洗涤至 pH 小于 9, 在 80℃ 的烘箱中烘干; 将烘干产物烧结氧化, 烧结温度在 500℃ 之间, 得到钕掺杂复合钴酸锂前驱体。

[0024] 将钕掺杂复合钴酸锂前驱体与上述称量好的草酸锂混合, 将混合料在行星球磨机中以转速 300r/min 球磨 15h, 干燥; 将干燥后的物料置于氩气和氧气的混合气氛中做二次

烧结，其中氩气和氧气的体积比为 10:2，第一次烧结温度在 700℃，保温 6h，第二次烧结温度在 900℃，保温 8h；二次烧结后降温处理，降温速率为 10℃ /min，降至室温后，再将烧结料粉碎、筛分，得到产品。

[0025] 实施例二

[0026] 本实施例制备的钕掺杂复合钴酸锂的化学式为 $0.6\text{LiNi}_{0.255}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Nd}_{0.045}\text{O}_2\text{-LiC}$ oO_2 。按照上述化学式中的 Li、Ni、Al、Co、Nd 的摩尔量称取草酸锂、氯化镍、硫酸铝、四氧化三钴、硝酸铵，备用。

[0027] 将上述氯化镍溶于水配置成 2mol/L 的氯化镍溶液，同样将上述硫酸铝配置浓度为 2mol/L 的硫酸铝溶液，将上述硝酸铵配置成 0.1mol/L 的硝酸铵溶液，将这三种溶液混合均匀得到混合盐溶液；配置浓度为 3mol/L 的氢氧化钠溶液；配置浓度为 2mol/L 的氨水溶液。

[0028] 将氨水溶液通过蠕动泵缓慢加入到上述混合盐溶液中，其中氨水溶液和混合盐溶液体积比为 1:5，搅拌 1h，搅拌均匀后加入已称取的四氧化三钴，充分搅拌 40min，待四氧化三钴表面完全浸润。

[0029] 将上述氢氧化钠溶液通过蠕动泵加入到上述浸润有四氧化三钴的混合溶液中，控制反应的 pH 值在 10-11 范围内，反应的温度在 75℃，搅拌速度在 500r/min 范围内，溶液添加结束后继续搅拌，陈化后，固液分离，用去离子水洗涤至 pH 小于 9，在 120℃ 的烘箱中烘干；将烘干产物烧结氧化，烧结温度在 650℃ 之间，得到钕掺杂复合钴酸锂前驱体。

[0030] 将钕掺杂复合钴酸锂前驱体与上述称量好的草酸锂混合，将混合料在行星球磨机中以转速 400r/min 球磨 10h，干燥；将干燥后的物料置于氩气和氧气的混合气氛中做二次烧结，其中氩气和氧气的体积比为 10:3，第一次烧结温度在 900℃，保温 4h，第二次烧结温度在 1050℃，保温 8h；二次烧结后降温处理，降温速率为 15℃ /min，降至室温后，再将烧结料粉碎、筛分，得到产品。

[0031] 比较例

[0032] 选用电池级碳酸锂和四氧化三钴为原料，并且按照锂钴摩尔比 1.035:1 的比例进行配比。添加 TiO_2 、 ZrO_2 和 Nb_2O_5 作为添加剂 T1，其中 TiO_2 的添加重量是四氧化三钴重量的 0.12%、 ZrO_2 的添加重量是四氧化三钴重量的 0.1%、 Nb_2O_5 的添加重量是四氧化三钴重量的 0.15%。将电池级碳酸锂、四氧化三钴、 TiO_2 、 ZrO_2 和 Nb_2O_5 进行掺杂混配，并混合均匀。将得到混合均匀的物料装入耐火匣钵中，推入高温推板窑炉内，在 600 ~ 1100℃ 温度下保温 12 小时后，缓慢推出窑炉。在得到的钴酸锂一次料中，加入钴酸锂一次料重量 0.2% 的 Al_2O_3 ，并混合均匀。将混合均匀的物料装入耐火匣钵中，推入高温推板窑炉内，在 600 ~ 1100℃ 温度下保温 12 小时后，缓慢推出窑炉。将出炉的物料进行粉碎、筛分，可得钴酸锂正极材料。

[0033] 将上述实施例一、二以及比较例所得产物采用 NMP 作为溶剂，按活性物质：SP : PVDF = 94 : 3 : 3 配制成固含量为 70% 的浆料均匀涂覆于 Al 箔上，制成正极。负极采用去离子水作为溶剂，按石墨：SP : SBR : CMC = 90 : 4 : 3 : 3 配制成固含量为 45% 的浆料均匀于 Cu 箔上。电解液为 1mol/L 的 LiPF_6 溶液，溶剂为 EC、DEC 和 EMC 的混合溶剂，体积比为 1 : 1 : 1。扣式电池的负极使用 Li 片。在氩气保护的手套箱内将正极、负极、电解液、隔离膜与电池壳组装成扣式电池。在测试温度为 25℃ 下进行电性能测试，经

测试该实施例一和二的材料与比较例的产物相比，首次充放电可逆容量提高了 33-37%，使用寿命提高到 40% 以上。