



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106935845 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511026943. 2

H01M 10/0525(2010. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 31

(71) 申请人 河南科隆新能源股份有限公司

地址 453000 河南省新乡市开发区化工路东
段

(72) 发明人 李国华

(74) 专利代理机构 北京神州华茂知识产权有限
公司 11358

代理人 吴照幸

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 4/1391(2010. 01)

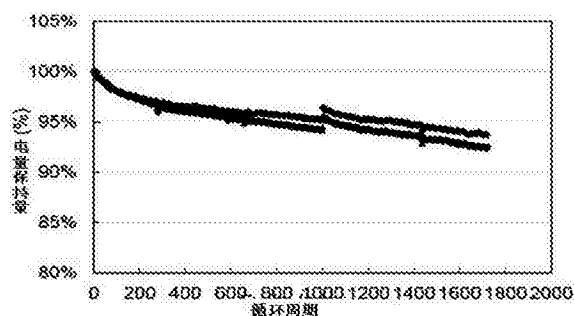
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

掺杂型小粒径镍钴锰酸锂正极材料与其前驱体及两者的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及掺杂型小粒径镍钴锰酸锂正极材料与其前驱体及两者的制备方法,本发明采用造核共沉淀法生产出小粒径氢氧化物前驱体,该前驱体的化学通式为 $mA/Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$,其中 $0.3 \leq x \leq 0.5, 0.1 \leq y < 0.5$, A 为锆、镁、钛、铝其中的一种或几种, m 表示 A 元素占镍钴锰氢氧化物前驱体总质量的质量分数为 m %, $0.05 \leq m \leq 0.5$; 粒径 $D_{10} \geq 1.5\mu m$, $2.0\mu m \leq D_{50} \leq 5.0\mu m$, $D_{90} \leq 8\mu m$, 比表面积 $\leq 30m^2/g$, 振实密度 $\geq 1.3g/cm^3$ 。该前驱体具有元素分布均匀, 颗粒形貌为球形或类球形, 比表面积可控, 振实密度较高, 烧结后循环寿命高以及容量高等特点。



1. 一种掺杂型小粒径镍钴锰氢氧化物前驱体,其特征在于:化学通式为 $m\text{A}/\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$,其中 $0.3 \leq x \leq 0.5$, $0.1 \leq y < 0.5$,A为锆、镁、钛、铝其中的一种或几种,m表示A元素占镍钴锰氢氧化物前驱体总质量的质量分数为 $m\%$, $0.05 \leq m \leq 0.5$;粒径 $D_{10} \geq 1.5\mu\text{m}$, $2.0\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5.0\mu\text{m}$, $D_{90} \leq 8\mu\text{m}$,比表面积 $\leq 30\text{m}^2/\text{g}$,振实密度 $\geq 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

2. 根据权利要求1所述的掺杂型小粒径镍钴锰氢氧化物前驱体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)按照化学通式 $m\text{A}/\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中镍、钴、锰摩尔比配制离子总浓度为1.0–2.5mol/L的镍、钴、锰混合盐溶液,然后掺入A元素,使A元素占镍钴锰氢氧化物前驱体总质量的质量分数为 $m\%$, $0.05 \leq m \leq 0.5$;配制浓度为4–8mol/L的氢氧化钠溶液;配制5–10mol/L的氨溶液;

(2)向密封的反应釜中加入氨浓度为0.5–4.5g/L,pH值为10.0–12.5的母液,加入母液的体积为反应釜总体积的30–80%;所述母液为氨及氢氧化钠的混合溶液;

(3)向所述反应釜中通入氮气,开启搅拌,转速为100–800r/min;将4–8mol/L氢氧化钠溶液与5–10mol/L的氨水溶液分别通过碱泵和氨泵连续泵入反应釜内,持续5–15min;然后关闭氨泵和碱泵,将配制好的掺杂有A元素的镍、钴、锰混合盐溶液通过金属混合液泵泵入反应釜内,持续5–15min;然后将碱泵、氨泵也打开,控制反应体系氨浓度为0.5–4.5g/L,pH值为10.0–12.5,反应温度为25–65°C,随着掺杂有A元素的镍、钴、锰混合盐溶液泵入反应釜中,反应体系中物料粒径逐步成长,每隔一小时测试反应釜中物料粒径数值;当反应釜满后开启溢流阀,使物料流入缓冲罐内,并记录下溢流时反应釜物料粒径大小和溢流物料粒径大小;当反应釜中物料与溢流物料平均粒径在 $2.0\mu\text{m}$ – $5.0\mu\text{m}$ 时停止反应;

(4)反应结束后,用离心机脱去母液并洗涤后得到固体物料;

(5)将洗涤好的固体物料放入烘箱,控制温度为80–130°C,烘干至水分 $\leq 1.5\%$ 即可;

(6)将烘干好的物料过400目筛网筛分即可得到所述氢氧化物前驱体。

3. 根据权利要求2所述的掺杂型小粒径镍钴锰氢氧化物前驱体的制备方法,其特征在于:氨泵、碱泵和金属盐溶液泵均为精密计量泵。

4. 根据权利要求1所述的氢氧化物前驱体制备的镍钴锰酸锂正极材料,其特征在于:其前驱体化学通式为 $m\text{A}/\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$,其中 $0.3 \leq x \leq 0.5$, $0.1 \leq y < 0.5$,A为锆、镁、钛、铝其中的一种或几种,m表示A元素占镍钴锰氢氧化物前驱体总质量的质量分数为 $m\%$, $0.05 \leq m \leq 0.5$ 。

5. 根据权利要求1所述的氢氧化物前驱体制备镍钴锰酸锂正极材料的方法,其特征在于:将所述氢氧化物前驱体与碳酸锂或氢氧化锂按摩尔比1:1–1:1.2在高速混合机中混合均匀;然后置于炉中,在空气或氧气气氛下以2–6°C/min的升温速度,升至700–950°C,保持煅烧6–24小时,煅烧结束后,经过冷却、破碎、筛分后即可得到所述镍钴锰酸锂正极材料。

掺杂型小粒径镍钴锰酸锂正极材料与其前驱体及两者的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种掺杂型小粒径动力型镍钴锰酸锂正极材料及其前驱体的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子动力电池凭其工作电压高、能量密度大、环境友好等优势已广泛应用于电动车、电动工具及电网储能等领域。其中作为影响锂离子动力电池性能的关键材料，正极材料的研发生产至关重要。高能密度、长寿命和高安全性正极材料已成为世界各国研发和关注的热点。

[0003] 目前最受关注的锂离子动力电池正极材料包括磷酸铁锂(LiFePO_4)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、镍钴锰三元材料($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$)3种。镍钴锰三元材料的循环寿命远优于 LiCoO_2 ，能量密度高于 LiFePO_4 ，比容量优于 LiMn_2O_4 ，是锂离子动力电池正极材料的重要选择，同时也是未来动力电池正极材料的主要发展方向。

[0004] 锂离子动力电池一般要求正极材料能量密度大、功率密度高、循环寿命长、价格低。然而随电子设备对高能量密度锂离子电池需求的提升，传统的正极材料已不能满足要求。研究表明，提高充电电压，可提高电池的容量，进而提高其能量密度。但正极材料在高电压下结构变得不稳定，使电池的循环性能下降。目前，国内大部分正极材料生产商均以上游企业的前驱体为原料来制备正极材料，据研究表明正极材料性能90%取决于三元前驱体，所以性能优异的前驱体对三元材料来说至关重要。因此在前驱体中添加一些金属元素从根本上改善晶格结构，提高结构稳定性，可从根本上提高材料循环性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种掺杂型小粒径动力型镍钴锰酸锂正极材料前驱体及其制备方法，以得到元素分布均匀、球形度好、粒度分布均匀、循环寿命高和容量高的小粒径正极材料；

[0006] 为了达到上述目的，本发明有如下技术方案：

[0007] 本发明的一种掺杂型小粒径镍钴锰氢氧化物，化学通式为 $\text{mA}/\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ ，其中 $0.3 \leq x \leq 0.5$ ， $0.1 \leq y < 0.5$ ，A为锆、镁、钛、铝其中的一种或几种，m表示A元素占镍钴锰氢氧化物前驱体总质量的质量分数为m%， $0.05 \leq m \leq 0.5$ 。

[0008] 其中镍钴锰氢氧化物的粒径 $D_{10} \geq 1.5\mu\text{m}$ ， $2.0\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5.0\mu\text{m}$ ， $D_{90} \leq 8\mu\text{m}$ ，振实密度 $\geq 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面积为 $\leq 30\text{m}^2/\text{g}$ ，形状为球形或类球形。

[0009] 一种掺杂型小粒径镍钴锰氢氧化物的制备方法，包括如下步骤：

[0010] (1)按照化学通式 $\text{mA}/\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 中镍、钴、锰摩尔比配制离子总浓度为1.0-2.5mol/L的镍、钴、锰混合盐溶液，然后掺入A元素，使A元素占镍钴锰氢氧化物前驱体总质量的质量分数为m%， $0.05 \leq m \leq 0.5$ ；配制浓度为4-8mol/L的氢氧化钠溶液；配制5-10mol/L

的氨溶液；

[0011] (2)向密封的反应釜中加入氨浓度为0.5-4.5g/L,pH值为10.0-12.5的母液,加入母液的体积为反应釜总体积的30-80%;所述母液为氨及氢氧化钠的混合溶液;

[0012] (3)向所述反应釜中通入氮气,开启搅拌,转速为100-800r/min;将4-8mol/L氢氧化钠溶液与5-10mol/L的氨水溶液分别通过碱泵和氨泵连续泵入反应釜内,持续5-15min;然后关闭氨泵和碱泵,将配制好的掺杂有A元素的镍、钴、锰混合盐溶液通过金属混合液泵泵入反应釜内,持续5-15min;然后将碱泵、氨泵也打开,控制反应体系氨浓度为0.5-4.5g/L,pH值为10.0-12.5,反应温度为25-65℃,随着掺杂有A元素的镍、钴、锰混合盐溶液泵入反应釜中,反应体系中物料粒径逐步成长,每隔一小时测试反应釜中物料粒径数值;当反应釜满后开启溢流阀,使物料流入缓冲罐内,并记录下溢流时反应釜物料粒径大小和溢流物料粒径大小;当反应釜中物料与溢流物料平均粒径在2.0um-5.0um时停止反应;氨泵、碱泵和金属盐溶液泵均为精密计量泵。

[0013] (4)反应结束后,用离心机脱去母液并洗涤后得到固体物料。

[0014] (5)将洗涤好的固体物料放入烘箱,控制温度为80-130℃,烘干至水分 $\leq 1.5\%$ 即可;

[0015] (6)将烘干好的物料过400目筛网筛分即可得到所述氢氧化物前驱体。

[0016] 本发明的一种掺杂型镍钴锰酸锂正极材料,具有上述氢氧化物前驱体,其前驱体化学通式为 $mA/Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$,其中 $0.3 \leq x \leq 0.5$, $0.1 \leq y < 0.5$,A为锆、镁、钛、铝其中的一种或几种,m表示A元素占镍钴锰氢氧化物前驱体总质量的质量分数为 $m\%$, $0.05 \leq m \leq 0.5$ 。

[0017] 本发明的一种掺杂型镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,是通过将上述氢氧化物前驱体粉碎后与锂源混合焙烧制备,即将所述前驱体的粉末与锂源混合在700-950℃焙烧6-24h。

[0018] 进一步讲是:首先,根据所述掺杂型小粒径镍钴锰氢氧化物的制备方法得到化学通式为 $mA/Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$ 的改性三元材料前驱体;然后将上述前驱体与锂源按摩尔比1:1-1:1.2混合均匀后在马弗炉中多段焙烧,其焙烧温度700-950℃,焙烧时间6-24h,多段焙烧后经冷却、破碎、过筛得到掺杂型镍钴锰酸锂正极材料。

[0019] 该镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,在制备镍钴锰前驱体的过程中引入金属元素以稳定其结构,在前驱体制备过程中,实现了掺杂元素与主体元素之间原子级的混合,相对于固相表面掺杂,这种改性方法能够使掺杂离子进入前驱体的晶格中,从根本上稳定其结构。

[0020] 由于采取了以上技术方案,本发明的优点在于:与现有技术相比,使用该掺杂改性的镍钴锰锂正极材料的制备方法制备的氧化镍钴锰锂正极材料有以下特点:

[0021] (1)相对于传统的固相表面掺杂,该方法从整体上稳定了材料结构,使得烧结得到的正极材料在高电压下具有更高的稳定性可以实现在较高的电压下工作,大幅提高电池容量,同时其循环性能也得到了较大的改善;

[0022] (2)本发明将生产前驱体工序和后期掺杂工序合二为一,既简化了制备流程,又可节约成本,所采用的原料均为大宗化工产品,易实现产业化。

附图说明

- [0023] 图1为实施例1制备的改性镍钴锰氢氧化物前驱体不同放大倍率下的SEM图；
[0024] 图2为实施例1制备的改性镍钴锰酸锂正极材料不同放大倍率下的SEM图；
[0025] 图3为实施例1制备的改性镍钴锰酸锂正极材料的循环性能图；
[0026] 图4为实施例1制备的氧化镍钴锰锂正极材料的首次充放电曲线图。

具体实施方式

[0027] 下面结合图1-4对本发明的掺杂锆的镍钴锰酸锂正极材料的制备方法进行详细说明

[0028] 实施例1

[0029] 0.1Zr/Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂的制备：

[0030] (1)按Ni:Co:Mn的摩尔比例1:1:1,加入占镍钴锰三元前驱体总质量0.1%的锆盐,配制浓度为1.5mol/L的镍钴锰锆硫酸盐混合水溶液,配制浓度为8mol/L的氢氧化钠水溶液,配制浓度为8mol/L的氨水溶液；

[0031] (2)向反应釜中加入氨浓度为1.0-2g/L,pH值为11.0-11.5的母液,并且使母液是反应釜体积的60%；

[0032] (3)向密封的反应釜中通入氮气1L/min,开启搅拌,转速为140r,用步骤(1)配置好的氢氧化钠水溶液与氨水溶液连续泵入反应釜内15min,期间金属混合液泵关闭,关闭氨碱泵；打开金属混合液泵,将步骤配制好的金属盐溶液泵入反应釜内,并测试反应釜内pH值,体系pH值在11.0-11.5,此过程约为15min；

[0033] (4)三台泵同时开启,分别将步骤(1)中配好的金属盐溶液和步骤(1)配置好的氢氧化钠水溶液与氨水溶液并流加入到反应釜中,控制反应温度为35℃,转速为140r/min,NH₃浓度1.0-2.0g/L,并且调整氢氧化钠水溶液流量,控制反应溶液的pH=11.0-11.5；

[0034] (5)随着金属盐溶液持续进入反应釜中,体系中粒径逐步成长,每隔一小时测试反应釜中粒径数值,当反应釜满后开启溢流阀,使物料流入缓冲罐内,并记录下溢流时反应釜中粒径数。当反应釜中物料与溢流物料平均粒径在3.10um时停止反应。

[0035] (6)反应结束后,用离心机脱去母液,得到镍钴锰氢氧化物固体物料。

[0036] (7)脱水后的固体物料在90℃烘干,直至水分含量≤1.5%。

[0037] (8)烘干好的物料过400目筛网筛分,筛分后物料即为掺杂改性镍钴锰氢氧化物前驱体。

[0038] 所得前驱体粒径为D₁₀=1.80um,D₅₀=3.10um,D₉₀=5.0um,振实密度=1.3g/cm³,表面面积=20m²/g,为球形或类球形的前驱体；图1为该前驱体不同放大倍率下的SEM图。

[0039] 将步骤(8)前驱体与锂源按摩尔比1:1.1混合均匀后在马弗炉中多段焙烧,以3℃/min的升温速度使其焙烧温度升至720℃,焙烧时间为18h,多段焙烧后经冷却、破碎、过筛得到改性镍钴锰酸锂正极材料。图2为所得改性镍钴锰酸锂正极材料不同放大倍率下的SEM图。

[0040] 实施例2：

[0041] 0.08Mg/Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂的制备:

[0042] (1)按Ni:Co:Mn的摩尔比例5:2:3,加入占镍钴锰三元前驱体总质量0.08%的镁,配制浓度为1.8mol/L的镍钴锰硫酸盐混合水溶液,配制浓度为6mol/L的氢氧化钠水溶液,配制浓度为10mol/L的氨水溶液;

[0043] (2)向反应釜中加入氨浓度为2.5-3.0g/L,pH值为11.5-12.0的母液,并且使母液是反应釜体积的80%;

[0044] (3)向密封的反应釜中通入氮气0.7L/min,开启搅拌,转速为380r/min,用步骤(1)配置好的氢氧化钠水溶液与氨水溶液连续泵入反应釜内10min,期间金属混合液泵关闭,关闭氨碱泵;打开金属混合液泵,将步骤(1)配制好的金属盐溶液泵入反应釜内10min。

[0045] (4)三台泵同时开启,分别将步骤(1)中配好的金属盐溶液和步骤(1)配置好的氢氧化钠水溶液与氨水溶液并流加入到反应釜中,控制反应温度为50℃,转速为380r/min,NH₃浓度2.5-3.0g/L,并且调整氢氧化钠水溶液流量,控制反应溶液的pH=11.5-12.0;

[0046] (5)随着金属盐溶液持续进入反应釜中,体系中粒径逐步成长,每隔一小时测试反应釜中粒径数值,当反应釜满后开启溢流阀,使物料流入缓冲罐内,并记录下溢流时反应釜中粒径数。当反应釜中物料与溢流物料平均粒径在2.88um时停止反应。

[0047] (6)反应结束后,用离心机脱去母液,得到镍钴锰氢氧化物固体物料。

[0048] (7)脱水后的固体物料在80℃烘干,直至水分含量≤1.5%。

[0049] (8)烘干好的物料过400目筛网筛分,筛分后物料即为掺杂改性镍钴锰氢氧化物前驱体;所得前驱体D₁₀=1.60um,D₅₀=2.88um,D₉₀=4.6um,振实密度=1.3g/cm³,表面积=18.2m²/g,为球形或类球形的前驱体。

[0050] 将步骤(8)前驱体与锂源按摩尔比1:1.1混合均匀后在马弗炉中多段焙烧,以5℃/min的升温速度使其焙烧温度升至900℃,焙烧时间10h,多段焙烧后经冷却、破碎、过筛得到改性镍钴锰酸锂正极材料。

[0051] 实施例3:

[0052] 0.42Al/Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂的制备:

[0053] (1)按Ni:Co:Mn的摩尔比例4:2:4,加入占镍钴锰三元前驱体总质量0.42%的铝元素,配制浓度为2.0mol/L的镍钴锰铝硫酸盐混合水溶液,配制浓度为8mol/L的氢氧化钠水溶液,配制浓度为8mol/L的氨水溶液;

[0054] (2)向反应釜中加入氨浓度为0.5-1.0g/L,pH值为10.5-11.0的母液,并且使母液是反应釜体积的40%;

[0055] (3)向密封的反应釜中通入氮气1.5L/min,开启搅拌,转速为200r/min,用步骤(1)配置好的氢氧化钠水溶液与氨水溶液连续泵入反应釜内5min,期间金属混合液泵关闭,关闭氨碱泵;打开金属混合液泵,将步骤配制好的金属盐溶液泵入反应釜内使反应釜内pH值为10.5-11.0,此过程约为5min。

[0056] (4)三台泵同时开启,分别将步骤(1)中配好的金属盐溶液和步骤(1)配置好的氢氧化钠水溶液与氨水溶液并流加入到反应釜中,控制反应温度为45℃,转速为200r/min,NH₃浓度=0.5-1.0g/L,并且调整氢氧化钠水溶液流量,控制反应溶液的pH=10.5-11.0;

[0057] (5)随着金属盐溶液持续进入反应釜中,体系中粒径逐步成长,每隔一小时测试反应釜中粒径数值,当反应釜满后开启溢流阀,使物料流入缓冲罐内,并记录下溢流时反应釜

中粒径数。当反应釜中物料与溢流物料平均粒径在 $3.21\mu\text{m}$ 时停止反应。

[0058] (6)反应结束后,用离心机脱去母液,得到镍钴锰氢氧化物固体物料。

[0059] (7)脱水后的固体物料在 100°C 烘干,直至水分含量 $\leq 1.5\%$;

[0060] (8)烘干好的物料过400目筛网筛分,筛分后物料即为掺杂改性镍钴锰氢氧化物前驱体。所得前驱体 $D_{10}=2.01\mu\text{m}$, $D_{50}=3.21\mu\text{m}$, $D_{90}=5.42\mu\text{m}$,振实密度 $=1.53\text{g}/\text{cm}^3$,表面积 $=18.72\text{m}^2/\text{g}$,为球形或类球形的前驱体。

[0061] 将步骤(8)前驱体与锂源按摩尔比 $1:1.1$ 混合均匀后在马弗炉中多段焙烧,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度使其焙烧温度升至 850°C ,焙烧时间 15h ,多段焙烧后经冷却、破碎、过筛得到改性镍钴锰酸锂正极材料。

[0062] 此外,还通过对实施例1~3所得产物进行X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)测试,对采用掺杂锆、镁、钛、铝改性的氧化镍钴锰锂正极材料制备方法中得到的中间体和最终制得的正极材料进行分析,均得到相同的结论。图2为实施例1制备的正极材料的SEM图,从图中可以看出,产物球形度较好,颗粒分布均匀。图3为实施例1制备的改性镍钴锰酸锂正极材料的循环性能图;图4为实施例1制备的氧化镍钴锰锂正极材料的首次充放电曲线图。从图3与图4可以看出该方法制备的正极材料在高电压下具有更高的稳定性,可以实现在较高的电压下工作,在大幅提高电池容量的同时其循环性能也得到了较大的改善。

[0063] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

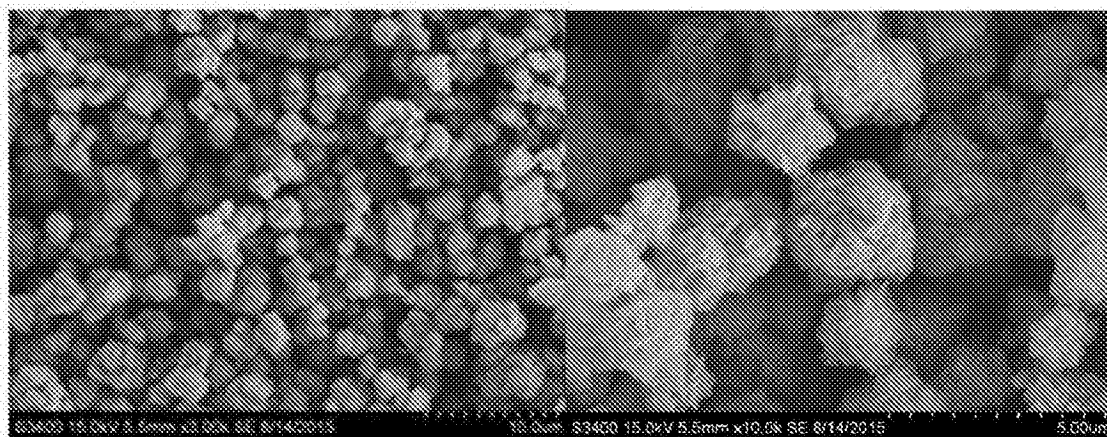


图1

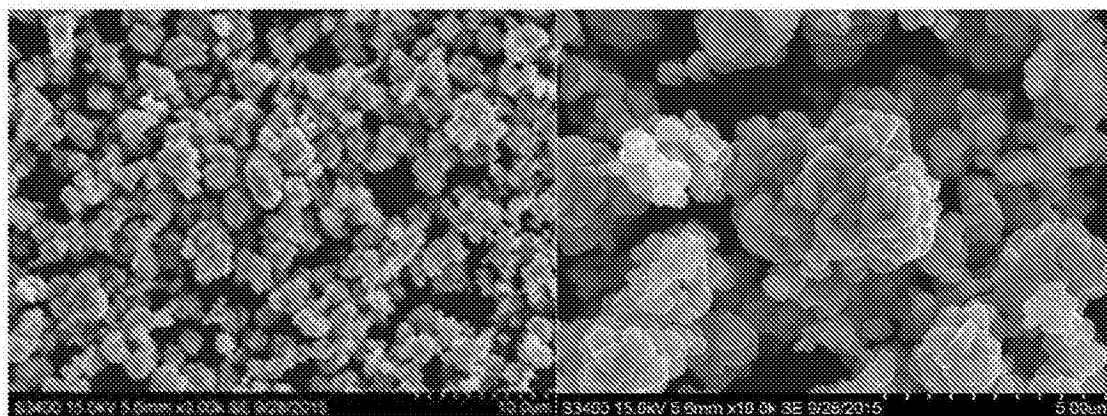


图2

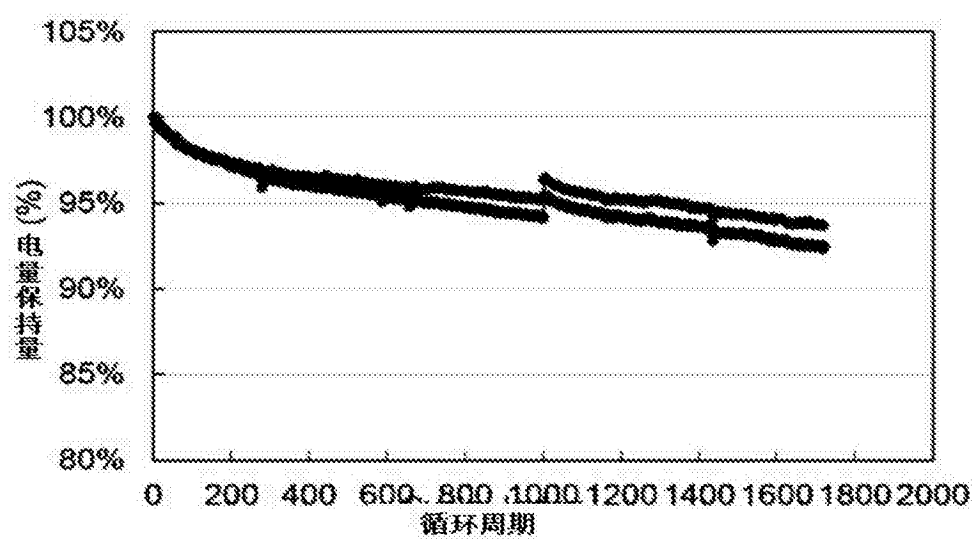


图3

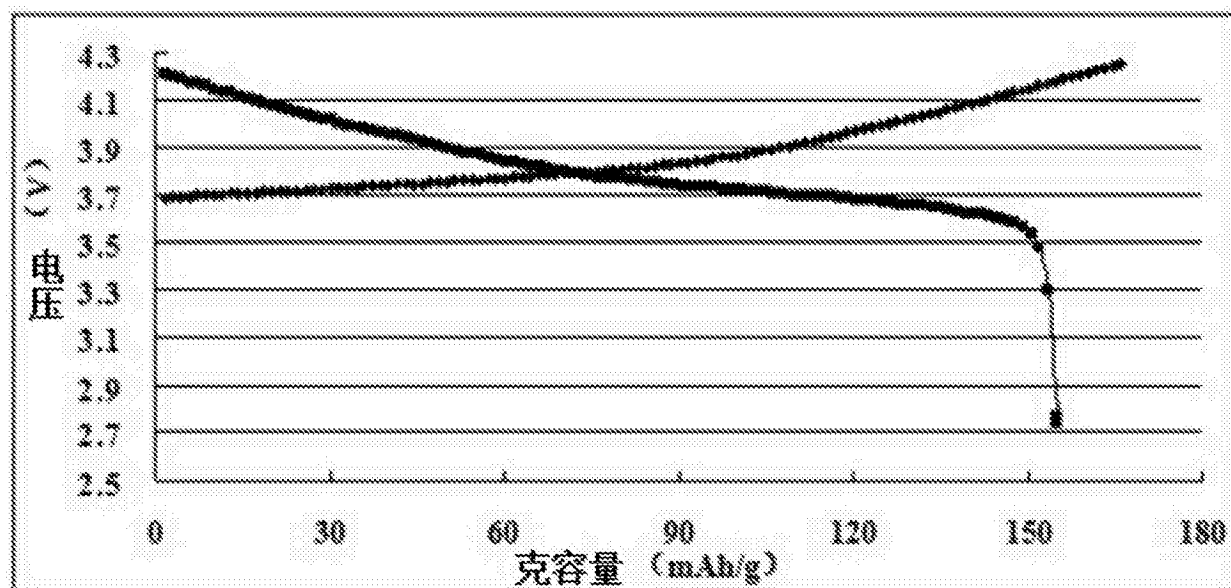


图4