

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25B 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710054762.X

[43] 公开日 2008年1月2日

[11] 公开号 CN 101096767A

[22] 申请日 2007.6.28

[21] 申请号 200710054762.X

[71] 申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市建设路东段46号

共同申请人 河南新飞科隆电源有限公司

[72] 发明人 常照荣 上官恩波 吴锋 汤宏伟
程迪 徐拥军 尹正中

[74] 专利代理机构 新乡市平原专利有限责任公司
代理人 毋致善

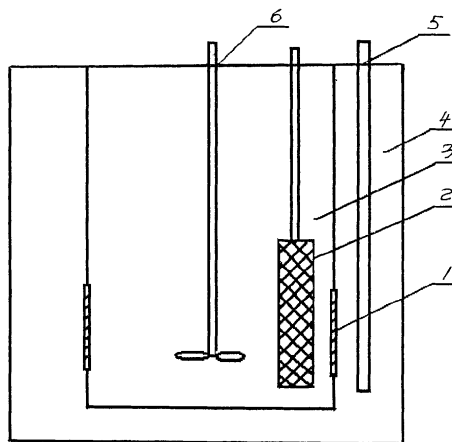
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称

一种电解制备羟基氧化镍钴的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种电解制备羟基氧化镍钴的方法，本发明的目的是提供一种电解制备羟基氧化镍钴的方法，此方法具有氧化效率高，氧化时间短，友好环境。本发明的技术方案是，一种电解制备羟基氧化镍钴的方法，羟基氧化镍钴的通式是 $Ni_x Co_{1-x}OOH$ ，式中： $0 \leq x \leq 0.85$ ，由隔膜隔开的阳极室和阴极室内有碱金属氯化物溶液，将 $Ni(OH)_2$ 放入阳极室的碱金属氯化物溶液中，用 NaOH 调 pH 至碱性，在 1.5 - 10 伏恒压、室温以及搅拌下电解生成羟基氢氧化钴，所述碱金属氯化物溶液的浓度为 1 - 7M。对制备的羟基氧化钴进行过滤、洗涤、烘干制成羟基氢氧化镍钴成品。本发明主要用于制备锂离子电池正极材料。



1、一种电解制备羟基氧化镍钴的方法，其特征在于：羟基氧化镍钴的通式是 $Ni_xCo_{1-x}OOH$ 式中： $0 \leq x \leq 0.85$ ，由隔膜隔开的阳极室和阴极室内有碱金属氯化物溶液，将 $Ni(OH)_2$ 放入阳极室的碱金属氯化物溶液中，用 NaOH 调 pH 至碱性，在 1.5-10 伏恒压、室温以及搅拌下电解生成羟基氧化镍钴，所述碱金属氯化物溶液的浓度为 1-7M。

2、如权利要求 1 的一种电解制备羟基氧化镍钴的方法，其特征在于：对制备的羟基氧化钴进行过滤、洗涤、烘干制成羟基氧化镍钴成品。

一种电解制备羟基氧化镍钴的方法

技术领域：

本发明涉及一种羟基氧化镍钴的方法，特别是一种电解制备羟基氧化镍钴的方法。

背景技术：

镍钴酸锂 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 是一种新型的锂离子电池正极材料，具有 LiCoO_2 和 LiNiO_2 的优点，是目前研究比较多的有望替代 LiCoO_2 的正极材料之一。经研究发现以羟基氧化镍钴 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{OOH}(0 \leq x \leq 0.85)$ 为前驱体时，借助其自身已有的层状结构和三价镍的条件，可以在空气条件和较低的温度下合成正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ，具有反应条件温度低和可控，层状结构好，容量高等优点。当 $x=0$ 时，化合物为羟基氧化钴 CoOOH ，它是一种高导电性的高价钴氧化物，可以作为导电剂直接添加到氢氧化镍正极活性物质中，改善电极活性物质之间的导电性，并且工艺简单，为大多数电池厂家采用。同时 CoOOH 也是制备 LiCoO_2 的优良前驱体，采用 CoOOH 代替 Co_3O_4 与 Li_2CO_3 或 LiOH 混合后高温固相反应，可以显著降低煅烧温度，缩短煅烧时间，节能降耗（电池，2005，35（2）：133-134）

羟基氧化镍钴 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{OOH}(0 \leq x \leq 0.85)$ 制备的方法主要是：先化学合成氢氧化镍钴 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2(0 \leq x \leq 0.85)$ ，然后将其进行化学氧化或电解氧化，从而制备得产品。采用化学氧化法时一般会使用次氯酸盐、高锰酸盐等过量的化学氧化剂，环境污染大，氧化效率低。而现行的电解氧化法具有电解液可循环使用，不使用化学氧化剂，对环境友好。但其电解氧化时间长，效率较低。因此研究具有高的电解氧化效率的绿色环保电解工艺具有很大的实用价值。

发明内容：

本发明的目的是提供一种电解制备羟基氧化镍钴的方法，此方法具有氧化效率高，氧化时间短，友好环境。本发明的技术方案是，一种电解制

备羟基氧化镍钴的方法，其特征在于：羟基氧化镍钴的通式是 $Ni_xCo_{1-x}OOH$ 式中： $0 \leq x \leq 0.85$ ，由隔膜隔开的阳极室和阴极室内有碱金属氯化物溶液，将 $Ni(OH)_2$ 放入阳极室的碱金属氯化物溶液中，用 $NaOH$ 调 pH 至碱性，在 1.5-10 伏恒压、室温以及搅拌下电解生成羟基氢氧化钴，所述碱金属氯化物溶液的浓度为 1-7M。对制备的羟基氧化钴进行过滤、洗涤、烘干制成羟基氢氧化镍钴成品。本发明与现有技术比较具有氧化时间短，氧化效率高且友好环境的显著优点。

附图说明：

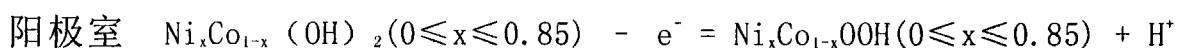
附图是制备羟基氧化镍、钴方法用的电解槽纵剖面图。

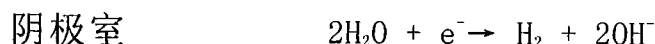
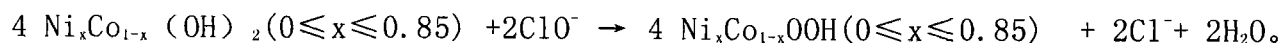
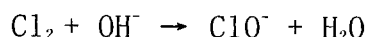
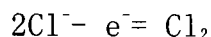
具体实施方式：

现行电解氧化法时间长、效率低的原因主要是电解槽结构有不足，其阳极的材料是金属镍板或者发泡镍板，电解液是无氧氯离子的碱溶液。

本发明的电解槽结构是，在槽内用公知的锂离子电池用的隔膜 1 或者碱性电池用隔膜将电解槽分隔成阳极室 3 和阴极室 4，阳极 2 和阴极 5 分别置于阳极室和阴极室中。阳极室中设有搅拌器 6，阴极材料为惰性材料，阳极是钛基二氧化铅电极，其结构有层：钛网基体层、 SnO_2 和 SbO_3 中间层、 $\beta-PbO_2$ 镀层，其制作方法是，（1）进行基体预处理：将 $10 \times 5cm$ 钛网用 10% HCL 溶液煮沸 1 小时再在 10% 的草酸溶液中煮沸 2 小时，用丙酮超声波清洗 10min，晾干备用；（2）涂制中间层：配制一定比例的 $SnCl_4$ 和 $SbCl_3$ 的盐酸-正丁醇溶液，用毛刷将其均匀地涂在基体上，然后用电热风吹干，再在 $120-140^\circ C$ 条件下干燥 15 分钟，再涂再干燥，重复 5-7 次后，在 $450-500^\circ C$ 条件下烘焙热解 1 小时后用蒸馏水冲洗，晾干备用；（3）电镀制备 $\beta-PbO_2$ 的表面层：将上述电极浸入加有一定量 NaF 和 HNO_3 的硝酸铅水溶液中，以铜板为阴极，在 $65^\circ C$ 温度下以 $3.5A/m^2$ 的电流密度下电镀 4 小时，镀完后用蒸馏水冲洗，晾干备用。

电解槽中的电解液是碱金属的氯化物的碱性溶液，将氢氧化镍置于电解槽的阳极室中，控制电解电压在室温下进行电解，发生如下反应：





本发明的优点是，钛基电极氧过电位高，氧化能力强，导电性好，耐腐蚀，在阳极室除了将氢氧化镍钴 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2 (0 \leq x \leq 0.85)$ 直接氧化成 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{OOH} (0 \leq x \leq 0.85)$ 之外，还可将电解液中的 Cl^- 氧化为 Cl_2 ，而 Cl_2 与电解液中的 OH^- 结合成 ClO^- ，生成的 ClO^- 可将 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2 (0 \leq x \leq 0.85)$ 氧化成 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{OOH} (0 \leq x \leq 0.85)$ ，电解液中的 Cl^- 实际上起到了催化剂的作用，电解氧化与化学氧化有机的结合使得氧化效率大大提高；用隔膜将阳极室和阴极室隔开，避免了阴极室产生的氢气对羟基氧化镍钴的还原作用，使得氧化效率最大程度的提高。本发明通过电解条件可以控制 Cl_2 的析出量，使 Cl_2 与溶液中 OH^- 反应生成 ClO^- 的速率与 ClO^- 氧化 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2 (0 \leq x \leq 0.85)$ 被消耗的速率相等，可以避免 Cl_2 的逸出，反应完后过滤的母液只要补充一定量的 KCl 并调整 pH 值后就可以继续循环使用，这可以避免废液的排放。因此本发明不仅高效而且对环境友好。

本发明有以下实施例：

实施例 1、

以钛基二氧化铅电极(10cm×5cm)为阳极，不锈钢为阴极，分别置于用碱性电池隔膜隔开的阳极室和阴极室，将 20g 氢氧化镍钴 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 加入盛有 400ml 3MKCL 溶液的电解槽阳极室里，用 NaOH 调节其 pH 值为 13，然后在搅拌下采用恒压方式进行电解，电压控制在 5V，室温下电解 20h，将达到所需氧化度的产品过滤，洗涤，60℃干燥 6 小时，得本发明样品。

表 1. 不同电解时间的氧化度

电解时间 (h)	4	6	8	10	12	14	16	18	20
氧化度 (%)	40.2	53.5	65.9	73.3	83.6	90.2	98.1	100.1	110.5

实施例 2、

以钛基二氧化钨电极(10cm×5cm)为阳极, 钛片为阴极, 分别置于用碱性电池隔膜隔开的阳极室和阴极室, 将 20g 氢氧化镍钴 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 加入盛有 400ml 5MKCL 溶液的电解槽阳极室里, 用 NaOH 调节其 PH 值为 11, 然后在搅拌下采用恒压方式进行电解, 电压控制在 7V, 室温下电解 20h, 将达到所需氧化度的产品过滤, 洗涤, 80℃干燥 5 小时, 得本发明样品。

表 2. 不同电解时间的氧化度

电解时间 (h)	4	6	8	10	12	14	16	18	20
氧化度 (%)	48.2	63.6	76.4	93.7	96.5	98.2	99.7	107.2	112.4

实施例 3、

以钛基二氧化铌电极(10cm×5cm)为阳极, 镍片为阴极, 分别置于用碱性电池隔膜隔开的阳极室和阴极室, 将 20g 氢氧化镍钴 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 加入盛有 400ml 3M NaCL 溶液的电解槽阳极室里, 用 KOH 调节其 PH 值为 13, 然后在搅拌下采用恒压方式进行电解, 电压控制在 6V, 室温下电解 20h, 将达到所需氧化度的产品过滤, 洗涤, 100℃干燥 4 小时, 得本发明样品。

表 3. 不同电解时间的氧化度

电解时间 (h)	4	6	8	10	12	14	16	18	20
氧化度 (%)	37.4	51.9	66.7	86.3	92.2	96.6	99.7	100.5	101.7

实施例 4、

以钛基二氧化钨铌电极(10cm×5cm)为阳极,石墨为阴极,分别置于用锂离子电池隔膜隔开的阳极室和阴极室,将 40g 氢氧化镍钴 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$ 加入盛有 400ml 1MKCL 溶液的电解槽阳极室里,用 NaOH 调节其 PH 值为 10,然后在搅拌下采用恒压方式进行电解,电压控制在 3V,室温下电解 20h,将达到所需氧化度的产品过滤,洗涤,80℃干燥 6 小时,得本发明样品。

表 4. 不同电解时间的氧化度

电解时间 (h)	4	6	8	10	12	14	16	18	20
氧化度 (%)	30.4	42.2	51.9	60.4	71.2	78.2	87.4	95.3	100.1

实施例 5、

以钛基二氧化铅电极 2×(10cm×5cm)为阳极,泡沫镍为阴极,分别置于用锂离子电池隔膜隔开的阳极室和阴极室,将 100g $\text{Co}(\text{OH})_2$ 加入盛有 400ml 3MKCL 溶液的电解槽阳极室里,用 NaOH 调节其 PH 值为 13,然后在搅拌下采用恒压方式进行电解,电压控制在 5V,室温下电解 4h,将达到所需氧化度的产品过滤,洗涤,60℃干燥 6 小时,得本发明样品。

表 5.不同电解时间的氧化度

电解时间(min)	40	80	120	160	200	240
氧化度 (%)	23.8	45.7	58.9	74.7	90.3	100.5

实施例 6、

以钛基二氧化铅电极 $2 \times (10\text{cm} \times 5\text{cm})$ 为阳极，泡沫镍为阴极，分别置于用锂离子电池隔膜隔开的阳极室和阴极室，将 20g 氢氧化镍钴 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 加入盛有 400ml 4MKCL 溶液的电解槽阳极室里，用 NaOH 调节其 PH 值为 14，然后在搅拌下采用恒压方式进行电解，电压控制在 7V，室温下电解 20h，将达到所需氧化度的羟基氧化镍产品过滤，洗涤， 60°C 干燥 6 小时，得本发明样品。

表 6. 不同电解时间的氧化度

电解时间 (h)	4	6	8	10	12	14	16	18	20
氧化度 (%)	27.1	36.7	45.7	53.7	67.3	79.8	88.2	97.8	100.7

