



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104466154 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201410750308. 8

(22) 申请日 2014. 12. 10

(71) 申请人 哈尔滨工业大学(威海)

地址 264209 山东省威海市高技术产业开发
区文化西路2号

(72) 发明人 朱永明 胡会利 阮泽文 滕祥国
于元春

(51) Int. Cl.

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法,包括以下步骤:将镍、钴和铝盐溶液混合,再将沉淀剂、络合剂与上述镍钴铝的混合溶液并流加入反应釜中进行共沉淀反应,调节体系 pH 值为 10~11,温度为 40~60℃,搅拌速度为 500~1500 转/分钟,反应 10~30 h 后,进行过滤,洗涤,烘干,得到氢氧化物前驱体;将前驱体高温预烧结得到镍钴铝氧化物,再与锂源混合,在氧气氛下高温烧结,经过破碎及筛分后得到镍钴铝粉末。通过计算前驱体预烧结的烧失率,并用 XPS 分析不同预烧结温度下镍钴铝氧化物中 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 的含量,得到 Ni³⁺ 含量最高的镍钴铝氧化物,以促进二次烧结过程中更多的镍离子转化为 Ni³⁺,减少 Li⁺ 与 Ni²⁺ 的混排,提高材料的电化学性能。

1. 一种锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法,包括以下步骤:

(1) 镍钴铝前驱体的制备:将镍盐溶液、钴盐溶液和铝盐溶液混合,混合后溶液中的金属离子浓度为 $0.5\text{mol/L} \sim 2.0\text{mol/L}$,再将沉淀剂溶液、络合剂溶液与上述镍钴铝的混合溶液通过恒流泵并流加入装有底液的反应釜中进行共沉淀反应,控制 pH 值、温度,搅拌 $10\sim 30\text{h}$ 后,进行过滤,多次洗涤,烘干,得到锂离子电池正极材料镍钴铝氢氧化物前驱体;

(2) 镍钴铝正极材料的制备:将前驱体在不同温度下预烧结得到镍钴铝氧化物,分析镍钴铝氧化物中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的含量,以 Ni^{3+} 含量最高的镍钴铝氧化物与锂源混合,在氧气氛围下高温烧结,经过破碎及筛分后得到锂离子电池正极材料镍钴铝粉末。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的镍盐、钴盐和铝盐均为硝酸盐,按照 Ni : Co : Al 摩尔比 $0.80 : 0.15 : 0.05$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的沉淀剂为 $1\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的络合剂为 $4\sim 10\text{mol/L}$ 的氨水溶液。

5. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的底液是 $4\sim 10\text{mol/L}$ 的氨水溶液。

6. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的 pH 为 $10\sim 11$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的沉淀反应温度为 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)的沉淀反应过程中搅拌速度为 $500\sim 1500$ 转 / 分钟。

9. 根据权利要求 1~8 中任意一项所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中预烧结温度为 $500\sim 750^\circ\text{C}$,升温速度为 $1\sim 6^\circ\text{C} / \text{min}$,保温时间为 $2\sim 8\text{h}$ 。

10. 根据权利要求 1~8 中任意一项所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中烧结温度为 $750\sim 850^\circ\text{C}$,升温速度为 $1\sim 6^\circ\text{C} / \text{min}$,保温时间为 $10\sim 20\text{h}$ 。

11. 根据权利要求 1~8 中任意一项所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中镍钴铝氧化物与锂源的摩尔比为 $1 : (1\sim 1.05)$ 。

12. 根据权利要求 1~8 中任意一项所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中锂源为氢氧化锂,碳酸锂,硝酸锂,硫酸锂,草酸锂,醋酸锂,氯化锂中的一种或几种。

13. 根据权利要求 1~8 中任意一项所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的含量检测方法为计算烧失率和 X 射线光电子能谱分析方法。

一种锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及储能材料及电化学领域,尤其是一种锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法。

背景技术

[0002] 自从 1991 年日本 SONY 公司首先成功研制并实现锂离子电池的商品化以来,锂离子电池越来越受到人们的关注,由于其质量轻、体积小、比能量高、自放电小、循环性能好、污染小和无记忆效应等特点,成为了 21 世纪最具有应用前景的绿色二次电池之一。随着电极材料的发展,相继出现各具特点的电池正极材料,如钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂,磷酸铁锂和镍钴锰三元材料等。目前锂离子电池在国防工业、空间技术、便携式电子设备和电动汽车等多个领域得到广泛应用,因此人们对锂离子电池的要求也越来越高,如安全性能好,比容量高,循环性能优异,质量轻体积小等,但是目前已经成熟的电池材料难以同时满足以上各项性能。 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) 为目前已经工业化应用的比容量最高的正极材料,具有循环性能好、原材料丰富和成本较低等优势,是一种极具应用前景的锂离子动力电池正极材料。

[0003] 目前三元材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 的合成方法主要有共沉淀法、高温固相法、溶胶-凝胶法、熔融盐法、喷雾干燥法、微波法、水热法和燃烧法等,但是每种方法制备的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 材料还存在一些不足之处,有待进一步改进。其中,共沉淀法工艺操作简单,合成的材料性能最好,是最具有工业化应用前景的一种方法。

[0004] 现有技术制备锂离子电池正极材料镍钴铝时,通过共沉淀制备镍钴铝氢氧化物前驱体,直接与锂源混合或者高温预烧后与锂源混合,再经过高温烧结及后续破碎处理得到镍钴铝正极材料。镍钴铝氢氧化合物,主要是氢氧化镍在 230°C 以上发生分解,生成 NiO ,当温度达到 400°C 时,部分 NiO 吸收空气并氧化成 Ni_2O_3 ,最后当温度高于 600°C 以上时, Ni_2O_3 被还原低活性的 NiO ;另外,如果镍钴铝氧化物中二价镍含量过高,后续烧结过程不能完全被氧化为三价镍,二价镍与锂离子半径非常接近,容易产生混排现象,影响材料电化学性能。因此,不同温度预烧得到不同 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量的前驱体,最终材料电化学性能不同。

发明内容

[0005] 本发明所需要解决的问题是提高一种锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法,该方法是在不同预烧温度条件下制备镍钴铝正极材料,计算预烧后的镍钴铝氧化物的烧失率,并用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析其中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量,得到 Ni^{3+} 含量最高的镍钴铝氧化物,促进二次烧过程中更多的镍离子转化为 Ni^{3+} ,减少 Li^+ 与 Ni^{2+} 的混排,制备出电化学性能好的镍钴铝正极材料。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案是:一种锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法,包括以下步骤:

(1) 镍钴铝前驱体的制备:将镍盐溶液、钴盐溶液和铝盐溶液混合,混合后溶液中的金

属离子浓度为 0.5mol/L ~2.0mol/L,再将沉淀剂溶液、络合剂溶液与上述镍钴铝的混合溶液通过恒流泵一起并流加入装有底液的反应釜中进行共沉淀反应,控制 pH 值、温度,搅拌 10~30h 后,进行过滤,多次洗涤,烘干,得到锂离子电池正极材料镍钴铝氢氧化物前驱体;

(2) 镍钴铝正极材料的制备:将前驱体高温预烧结后得到的镍钴铝氧化物,计算高温预烧结后的烧失率并用 XPS 分析其中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的含量,再与锂源混合,在氧气氛围下高温烧结,经过破碎及筛分后得到锂离子电池正极材料镍钴铝粉末。

[0007] 本发明通过计算前驱体预烧结的烧失率,并用 X 射线光电子能谱分析不同预烧结温度下得到镍钴铝氧化物中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的含量,得到 Ni^{3+} 含量最多的镍钴铝氧化物,可以促进二次烧结过程中更多的镍离子转化为 Ni^{3+} ,减少 Li^+ 与 Ni^{2+} 的混排,提高材料的电化学性能。

[0008] 上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的镍盐、钴盐和铝盐优选为硝酸盐,按照 Ni : Co : Al 摩尔比 0.80 : 0.15 : 0.05;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的沉淀剂优选为 1mol/L~5mol/L 的氢氧化钠溶液;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的络合剂优选为 4~10mol/L 的氨水溶液;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的底液优选为 4~10mol/L 的氨水溶液;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的步骤(1)中的 pH 值优选为 10~11;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的步骤(1)中的温度优选为 40~60°C;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的步骤(1)中的搅拌速度优选为 500~1500 转/分钟;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的步骤(2)中的预烧结优选为 500~750°C 保温 2~8h,升温速度为 1~6°C/min;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的步骤(2)中的烧结优选为 750~850°C 保温 10~20h,升温速度为 1~6°C/min;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的步骤(2)中的镍钴铝氧化物与锂源的摩尔比优选为 1 : (1~1.05);

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的步骤(2)中的锂源优选为氢氧化锂,碳酸锂,硝酸锂,硫酸锂,草酸锂,醋酸锂,氯化锂中的一种或几种;

上述锂离子电池正极材料镍钴铝的制备方法中,所述的步骤(2)中的 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量的分析方法优选为烧失率和 X 射线光电子能谱分析方法。

[0009] 与现有技术相比,本发明方法制备的锂离子电池正极材料镍钴铝具有以下有益效果:

(1) 在最佳温度预烧结时,前驱体能够彻底分解,得到的镍钴铝氧化物中低活性 Ni^{2+} 含量少,提高材料的电化学性能;

(2) 在最佳温度预烧结后,得到 Ni^{3+} 含量最高的前驱体氧化物,减少二次烧结时材料中

的 Li^+ 和 Ni^{2+} 的混排现象,提高材料的电化学性能;

(3) 合成材料具有高的可逆比容量,循环稳定性良好,在 2.5~4.3V 范围内,放电比容量大于 170mAh/g。

附图说明

- [0010] 图 1 是实施例 1 的预烧结后镍钴铝氧化物的 XRD 图谱;
图 2 是实施例 1 的预烧结后镍钴铝氧化物的 XPS 图谱;
图 3 是实施例 1 的产物的首次充放电曲线;
图 4 是实施例 1 的产物的循环性能图;
图 5 是实施例 2 的预烧结后镍钴铝氧化物的 XRD 图谱;
图 6 是实施例 2 的预烧结后镍钴铝氧化物的 XPS 图谱;
图 7 是实施例 2 的产物的首次充放电曲线;
图 8 是实施例 2 的产物的循环性能图;
图 9 是实施例 3 的预烧结后镍钴铝氧化物的 XRD 图谱;
图 10 是实施例 3 的预烧结后镍钴铝氧化物的 XPS 图谱;
图 11 是实施例 3 的产物的首次充放电曲线;
图 12 是实施例 3 的产物的循环性能图。

具体实施方式

[0011] 以下结合说明书附图和具体实施例对本发明作进一步说明。

[0012] 实施例 1

以硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝为原料,按照 Ni : Co : Al 摩尔比 0.8 : 0.15 : 0.05,配制成 1mol/L 的混合溶液,将混合溶液与 2mol/L 的氢氧化钠溶液和 6mol/L 的氨水溶液通过恒流泵并流加入 2L 的反应釜中,反应釜中盛有 600mL、pH 值为 10.5、温度为 50℃ 的氨水溶液作为底液,搅拌速度为 600 转 / 分钟,进行沉淀反应,该过程中控制 pH 值波动不超过 ± 0.4 ,温度波动不超过 $\pm 1^\circ\text{C}$,沉淀反应完全后,进行过滤,洗涤数次,直至滤液 pH 值接近 7,滤液中硝酸根含量小于 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$,在 120℃ 真空干燥,得到草绿色的镍钴铝氢氧化物前驱体;

将上述步骤中制备的镍钴铝前驱体在管式电阻炉中 750℃ 预烧 2h,升温速度为 5℃ / min,得到镍钴铝氧化物,再与氢氧化锂按照摩尔比 1:1.05 混合均匀,置于氧气气氛的管式电阻炉中 800℃ 烧结 12h,升温速度为 5℃ / min,冷却后经过破碎和筛分得到锂离子电池正极材料镍钴铝粉末。

[0013] 经检测,本实施例中的前驱体高温预烧结的烧失率为 8.88%,前驱体氧化物的 X 射线衍射图谱和 X 射线光电子能谱分别如图 1、图 2 所示,制备成扣式电池的首次放电比容量为 161mAh/g,如图 3 所示,50 次循环后的容量保持率为 92.75%,如图 4 所示。

[0014] 实施例 2

以硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝为原料,按照 Ni : Co : Al 摩尔比 0.8 : 0.15 : 0.05,配制成 2mol/L 的混合溶液,将混合溶液与 5mol/L 的氢氧化钠溶液和 10mol/L 的氨水溶液通过恒流泵并流加入 2L 的反应釜中,反应釜中盛有 600mL、pH 值为 11.0、温度为 60℃ 的氨水

溶液作为底液,搅拌速度为 1000 转 / 分钟,进行沉淀反应,该过程中控制 pH 值波动不超过 ± 0.4 ,温度波动不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$,沉淀反应完全后,进行过滤,洗涤数次,直至滤液 pH 值接近 7,滤液中硝酸根含量小于 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$,在 120°C 真空干燥,得到草绿色的镍钴铝氢氧化物前驱体;

将上述步骤中制备的镍钴铝前驱体在管式电阻炉中 650°C 预烧 4h,升温速度为 $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$,得到镍钴铝氧化物,再与氢氧化锂按照摩尔比 1:1.05 混合均匀,置于氧气气氛的管式电阻炉中 800°C 烧结 12h,升温速度为 $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$,冷却后经过破碎和筛分得到锂离子电池正极材料镍钴铝粉末。

[0015] 经检测,本实施例中的前驱体高温预烧结的烧失率为 5.97%,前驱体氧化物的 X 射线衍射图谱和 X 射线光电子能谱分别如图 5、图 6 所示,制备成扣式电池的首次放电比容量为 174mAh/g,如图 7 所示,50 次循环后的容量保持率为 94.04%,如图 8 所示。

[0016] 实施案例 3

以硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝为原料,按照 Ni : Co : Al 摩尔比 0.8 : 0.15 : 0.05,配制成 1mol/L 的混合溶液,将混合溶液与 2mol/L 的氢氧化钠溶液和 6mol/L 的氨水溶液通过恒流泵并流加入 2L 的反应釜中,反应釜中盛有 600mL、pH 值为 10.5、温度为 60°C 的氨水溶液作为底液,搅拌速度为 750 转 / 分钟,进行沉淀反应,该过程中控制 pH 值波动不超过 ± 0.4 ,温度波动不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$,沉淀反应完全后,进行过滤,洗涤数次,直至滤液 pH 值接近 7,滤液中硝酸根含量小于 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$,在 120°C 真空干燥,得到草绿色的镍钴铝氢氧化物前驱体;

将上述步骤中制备的镍钴铝前驱体在管式电阻炉中 500°C 预烧 6h,升温速度为 $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$,得到镍钴铝氧化物,再与氢氧化锂按照摩尔比 1:1.05 混合均匀,置于氧气气氛的管式电阻炉中 800°C 烧结 12h,升温速度为 $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$,冷却后经过破碎和筛分得到锂离子电池正极材料镍钴铝粉末。

[0017] 经检测,本实施例中的前驱体高温预烧结的烧失率为 7.33%,前驱体氧化物的 X 射线衍射图谱和 X 射线光电子能谱分别如图 9、图 10 所示,制备成扣式电池的首次放电比容量为 171mAh/g,如图 11 所示,50 次循环后的容量保持率为 93.54%,如图 12 所示。

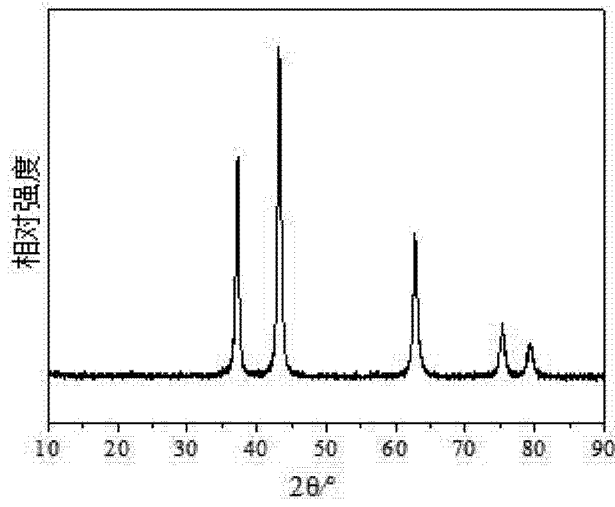


图 1

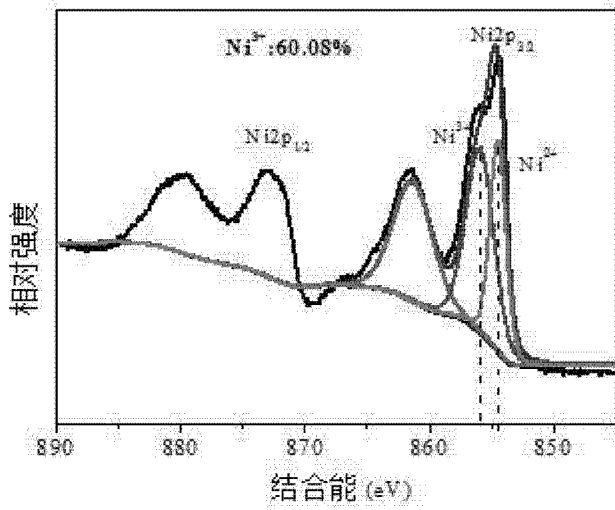


图 2

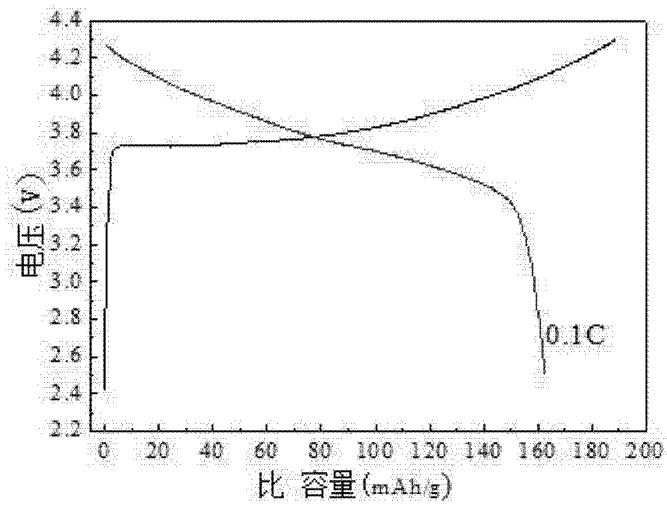


图 3

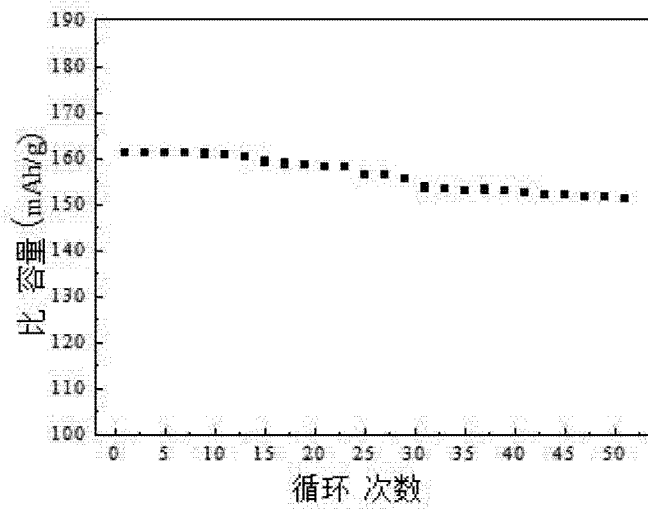


图 4

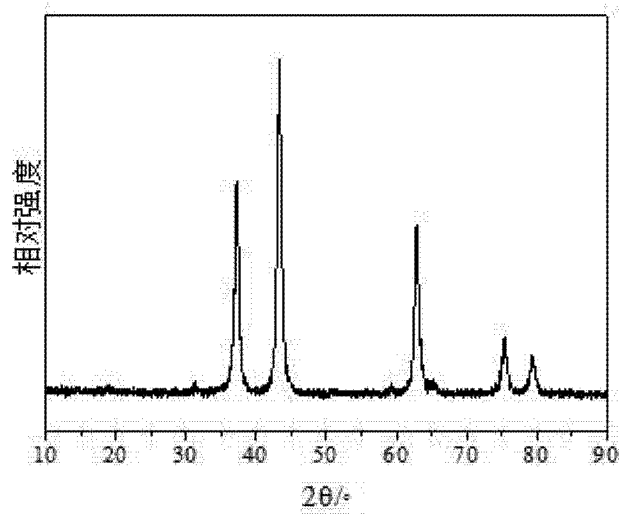


图 5

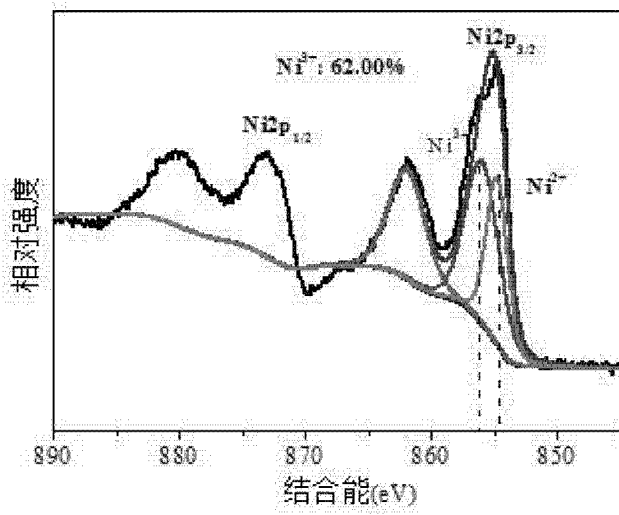


图 6

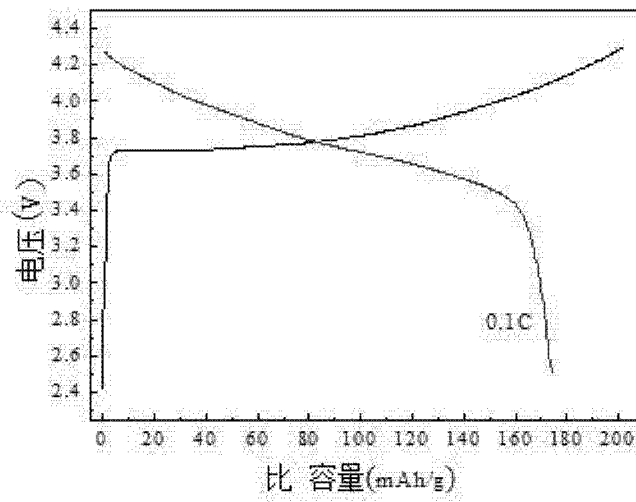


图 7

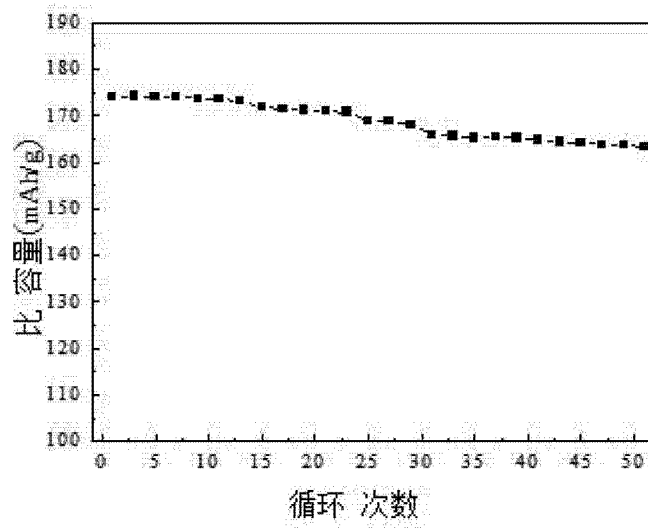


图 8

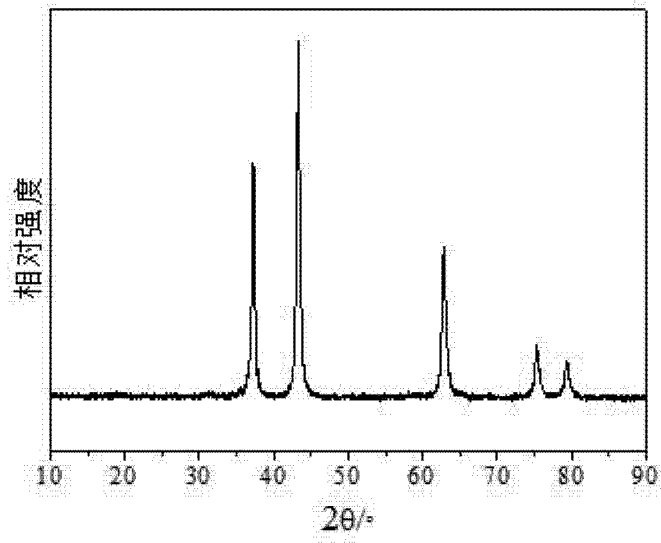


图 9

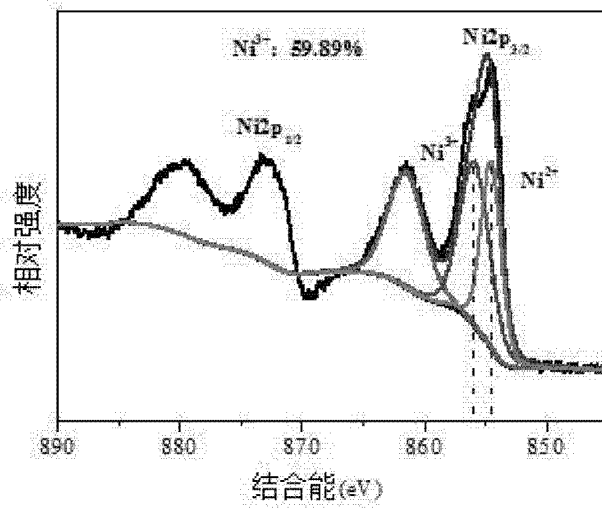


图 10

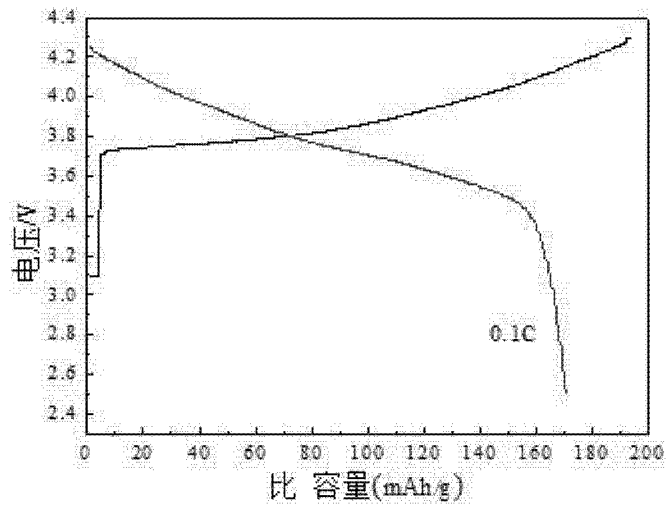


图 11

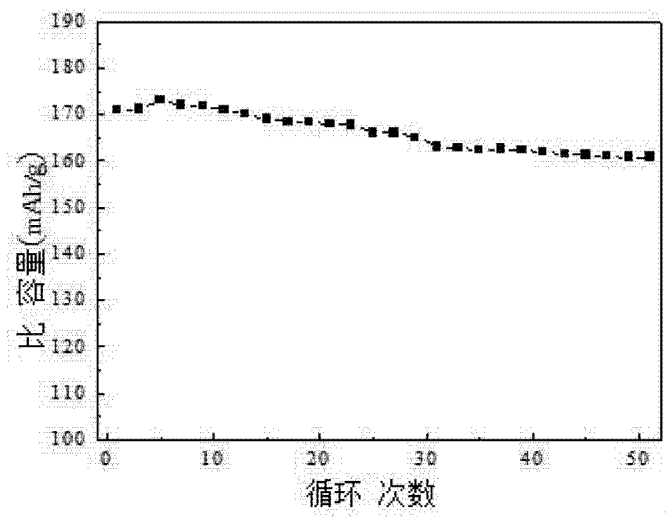


图 12