



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103928660 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201410181011. 4

(22) 申请日 2014. 04. 30

(71) 申请人 刘洋

地址 518000 广东省深圳市龙岗区布沙路可
园四期 12 号楼 A 单元 1805

(72) 发明人 刘洋

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 4/525 (2010. 01)

H01M 4/505 (2010. 01)

H01M 4/485 (2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种具有多级结构的多元正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有多级结构的多元正极材料的制备方法,该多元正极材料包括核心层、中间层和外层,其中该正极材料具备如下化学式 $(1-a-b)\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2 \cdot a\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot b\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$, 其中 $a = 0.2-0.3$, $b = 0.1-0.15$, $x = 0.1-0.15$, $y = 0.15-0.2$, 该方法包括如下步骤:(1) 制备核心层前躯体;(2) 共沉淀法形成具有中间层的前躯体;(3) 渗透法形成具有外层的前躯体;(4) 烧结。本发明制备的多元正极材料,具有组分配比不同的三级层结构,其中核心层所占比例最高,并具有较高的 Ni 含量,以保证材料的高容量,中间层具有较高的钴含量,以保证材料的循环稳定性,外层具有较高的铝含量,以提高材料的热稳定性能。

1. 一种具有多级结构的多元正极材料的制备方法,该多元正极材料包括核心层、中间层和外层,其中该正极材料具备如下化学式 $(1-a-b)\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2 \cdot a\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot b\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$, 其中 $a = 0.2-0.3$, $b = 0.1-0.15$, $x = 0.1-0.15$, $y = 0.15-0.2$, 该方法包括如下步骤:

(1) 制备核心层前躯体

配制浓度为 $1-2\text{mol/L}$ 的草酸溶液,将硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝按照摩尔比 $1-x-y : x : y$ 混合后溶于去离子水配置成总浓度为 $2-3\text{mol/L}$ 的混合硝酸盐溶液,

将上述配制好的草酸溶液置于带搅拌的反应器中,强烈搅拌,向反应器中输入混合盐溶液,通过恒温水浴,控制调节反应器内反应液的温度并保持在 $65-75^\circ\text{C}$ 范围内恒定,加料完成,继续搅拌陈化,其中草酸溶液的量应该足够使得所有镍、钴、铝离子生成草酸镍钴铝;

将上步所得物料转入固液分离器中进行固液分离,用去离子水洗涤固液分离所得的固体产物,洗涤后的产物干燥,得到草酸镍钴铝粉体,将草酸镍钴铝粉体空气气氛 $400-500^\circ\text{C}$ 煅烧 $5-8\text{h}$, 分解制得核心层前躯体,冷却后研成粉末,备用;

(2) 共沉淀法形成具有中间层的前躯体

将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比 $2:4:4$ 溶解于去离子水中,形成总浓度为 $1-2\text{mol/L}$ 的混合硫酸盐溶液,将上述核心层前躯体放入所述混合硫酸盐溶液中,在以 $500-1000\text{r/min}$ 的快速搅拌过程中,加入浓度为 $3-4\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液,其中前躯体中的镍钴铝的总摩尔量与混合硫酸盐中的镍钴锰的总摩尔量的比为 $1-a-b : a$, 氢氧化钠溶液的量应足够使得混合硫酸盐中的镍钴锰离子沉淀;

将所得固液后,用去离子水洗涤,干燥,在空气气氛中 $500-600^\circ\text{C}$ 煅烧 $3-5\text{h}$, 得到具有中间层的前躯体,冷却后研成粉末,备用;

(3) 渗透法形成具有外层的前躯体

将钴锰铝的柠檬盐溶解在去离子水中,其中钴锰铝元素的摩尔比为 $3:2:5$, 得到金属离子总浓度为 $0.5-1\text{mol/L}$ 的柠檬酸盐溶液;

将上述具有中间层的前躯体粉末和分散剂丙酮一并放入配好的柠檬酸盐溶液中混合均匀,其中前躯体微球粉末中镍钴铝锰元素总量与柠檬酸盐溶液中的钴锰铝元素总量的摩尔比为 $1-b : b$, 搅拌形成悬浮液,然后将悬浮液在 $180-210^\circ\text{C}$ 喷雾干燥后得到包覆有外层的前躯体;

(4) 烧结

将喷雾干燥后的包覆有外层的前躯体和碳酸锂混合后以 $300-400\text{r/min}$ 的速度球磨 $2-3\text{h}$, 其中前躯体中的镍钴铝锰的总摩尔量与碳酸锂中的锂的摩尔比 $1:1$, 然后在 $800-900^\circ\text{C}$ 下煅烧 $10-20\text{h}$, 自然冷却至室温后再次在球磨机上研磨 $1-2\text{h}$, 得到最终产品。

一种具有多级结构的多元正极材料的制备方法

所属技术领域

[0001] 本发明涉一种具有多级结构的多元正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池已在手机、笔记本电脑、数码相机等电子产品领域得到广泛应用,并正向大型动力电池(如用于电动汽车)和储能电池(如用于太阳能和风能发电系统)领域发展。

[0003] 目前已商业化的正极材料主要有钴酸锂(LiCoO₂)、镍酸锂(LiNiO₂)、锰酸锂(LiMnO₂)和镍钴锰三元材料,尖晶石结构的锰酸锂(LiMn₂O₄),NASICON结构的磷酸钒锂(Li₃V₂(PO₄)₃)以及聚阴离子类正极材料磷酸金属锂(LiMPO₄)和硅酸金属锂(Li₂MSiO₄)。层状钴酸锂正极材料是最早商业化的锂离子电池,虽然其能量密度高,但其成本高,对环境污染也比较大;尖晶石锰酸锂正极材料成本低,安全性高,不过其比容量低和高温性能较差;层状镍酸锂正极材料容量高,但是合成条件苛刻;橄榄石磷酸亚铁锂正极材料价格适中,循环性能非常好,但低温性能不好,体积比能量较低。纵观目前主要的几种正极材料,多元正极材料显示独特的优势,集结了钴酸锂、锰酸锂和镍酸锂三种正极材料的优点,即高能量,高容量,高安全性等,充放电平台与钴酸锂相近,被认为是最有可能替代钴酸锂而商业化的正极材料之一。

[0004] 而高镍多元材料作为一种高比容量和高比能量密度的材料在世界范围内被广泛研究,但是由于高镍多元材料即使掺杂了其他元素,在约220℃左右时在充电状态下材料表面的Ni⁴⁺和Co⁴⁺及NiO与电解液发生,放出大量热及氧气,从而使材料的循环性能降低并且影响其安全性能,影响了该材料的商业化应用。

发明内容

[0005] 本发明提供一种具有多级结构的多元正极材料的制备方法,使用该方法制备的正极材料,具有较高的能量密度和良好的循环稳定性。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供的一种具有多级结构的多元正极材料的制备方法,该多元正极材料包括核心层、中间层和外层,其中该正极材料具备如下化学式(1-a-b) LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂·aLiNi_{0.2}Co_{0.4}Mn_{0.4}O₂·bLiCo_{0.3}Mn_{0.2}Al_{0.5}O₂,其中a=0.2-0.3,b=0.1-0.15,x=0.1-0.15,y=0.15-0.2,该方法包括如下步骤:

[0007] (1) 制备核心层前躯体

[0008] 配制浓度为1-2mol/L的草酸溶液,将硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝按照摩尔比1-x-y:x:y混合后溶于去离子水配置成总浓度为2-3mol/L的混合硝酸盐溶液,

[0009] 将上述配制好的草酸溶液置于带搅拌的反应器中,强烈搅拌,向反应器中输入混合盐溶液,通过恒温水浴,控制调节反应器内反应液的温度并保持在65-75℃范围内恒定,加料完成,继续搅拌陈化,其中草酸溶液的量应该足够使得所有镍、钴、铝离子生成草酸镍钴铝;

[0010] 将上步所得物料转入固液分离器中进行固液分离,用去离子水洗涤固液分离所得的固体产物,洗涤后的产物干燥,得到草酸镍钴铝粉体,将草酸镍钴铝粉体空气气氛 400-500℃煅烧 5-8h,分解制得核心层前躯体,冷却后研成粉末,备用;

[0011] (2) 共沉淀法形成具有中间层的前躯体

[0012] 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比 2:4:4 溶解于去离子水中,形成总浓度为 1-2mol/L 的混合硫酸盐溶液,将上述核心层前躯体放入所述混合硫酸盐溶液中,在以 500-1000r/min 的快速搅拌过程中,加入浓度为 3-4mol/L 的氢氧化钠溶液,其中前躯体中的镍钴铝的总摩尔量与混合硫酸盐中的镍钴锰的总摩尔量的比为 1-a-b :a,氢氧化钠溶液的量应足够使得混合硫酸盐中的镍钴锰离子沉淀;

[0013] 将所得固液后,用去离子水洗涤,干燥,在空气气氛中 500-600℃煅烧 3-5h,得到具有中间层的前躯体,冷却后研成粉末,备用;

[0014] (3) 渗透法形成具有外层的前躯体

[0015] 将钴锰铝的柠檬盐溶解在去离子水中,其中钴锰铝元素的摩尔比为 3:2:5,得到金属离子总浓度为 0.5-1mol/L 的柠檬酸盐溶液;

[0016] 将上述具有中间层的前躯体粉末和分散剂丙酮一并放入配好的柠檬酸盐溶液中混合均匀,其中前躯体微球粉末中镍钴铝锰元素总量与柠檬酸盐溶液中的钴锰铝元素总量的摩尔比为 1-b :b,搅拌形成悬浮液,然后将悬浮液在 180-210℃喷雾干燥后得到包覆有外层的前躯体;

[0017] (4) 烧结

[0018] 将喷雾干燥后的包覆有外层的前躯体和碳酸锂混合后以 300-400r/min 的速度球磨 2-3h,其中前躯体中的镍钴铝锰的总摩尔量与碳酸锂中的锂的摩尔比 1:1,然后在 800-900℃下煅烧 10-20h,自然冷却至室温后再次在球磨机上研磨 1-2h,得到最终产品。

[0019] 本发明制备的多元正极材料,具有组分配比不同的三级层结构,其中核心层所占比例最高,并具有较高的 Ni 含量,以保证材料的高容量,中间层具有较高的钴含量,以保证材料的循环稳定性,外层具有较高的铝含量,以提高材料的热稳定性能。因此该正极材料在用于锂离子电池时,具有较高的比容量和良好的稳定性。

具体实施方式

[0020] 实施例一

[0021] 该实施例制备该多元正极材料具备如下化学式 $0.7\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 。

[0022] 配制浓度为 1mol/L 的草酸溶液,将硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝按照摩尔比 0.75 : 0.1 : 0.15 混合后溶于去离子水配置成总浓度为 2mol/L 的混合硝酸盐溶液,将上述配制好的草酸溶液置于带搅拌的反应器中,强烈搅拌,向反应器中输入混合盐溶液,通过恒温水浴,控制调节反应器内反应液的温度并保持在 65℃ 范围内恒定,加料完成,继续搅拌陈化,其中草酸溶液的量应该足够使得所有镍、钴、铝离子生成草酸镍钴铝;将上步所得物料转入固液分离器中进行固液分离,用去离子水洗涤固液分离所得的固体产物,洗涤后的产物干燥,得到草酸镍钴铝粉体,将草酸镍钴铝粉体空气气氛 400℃煅烧 8h,分解制得核心层前躯体,冷却后研成粉末,备用。

[0023] 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比 2:4:4 溶解于去离子水中,形成总浓度为 1mol/L 的混合硫酸盐溶液,将上述核心层前躯体放入所述混合硫酸盐溶液中,在以 500r/min 的快速搅拌过程中,加入浓度为 3mol/L 的氢氧化钠溶液,其中前躯体中的镍钴铝的总摩尔量与混合硫酸盐中的镍钴锰的总摩尔量的比为 0.7:0.2,氢氧化钠溶液的量应足够使得混合硫酸盐中的镍钴锰离子沉淀;将所得固液后,用去离子水洗涤,干燥,在空气气氛中 500℃煅烧 5h,得到具有中间层的前躯体,冷却后研成粉末,备用。

[0024] 将钴锰铝的柠檬盐溶解在去离子水中,其中钴锰铝元素的摩尔比为 3:2:5,得到金属离子总浓度为 0.5mol/L 的柠檬酸盐溶液。将上述具有中间层的前躯体粉末和分散剂丙酮一并放入配好的柠檬酸盐溶液中混合均匀,其中前躯体微球粉末中镍钴铝锰元素总量与柠檬酸盐溶液中的钴锰铝元素总量的摩尔比为 0.9:0.1,搅拌形成悬浮液,然后将悬浮液在 180℃喷雾干燥后得到包覆有外层的前躯体。

[0025] 将喷雾干燥后的包覆有外层的前躯体和碳酸锂混合后以 300r/min 的速度球磨 3h,其中前躯体中的镍钴铝的总摩尔量与碳酸锂中的锂的摩尔比 1:1,然后在 800℃下煅烧 20h,自然冷却至室温后再次在球磨机上研磨 1h,得到最终产品。

[0026] 实施例二

[0027] 该实施例制备该多元正极材料具备如下化学式 $0.55\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2 \cdot 0.3\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2 \cdot 0.15\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 。

[0028] 配制浓度为 2mol/L 的草酸溶液,将硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝按照摩尔比 0.65:0.15:0.2 混合后溶于去离子水配置成总浓度为 3mol/L 的混合硝酸盐溶液,将上述配制好的草酸溶液置于带搅拌的反应器中,强烈搅拌,向反应器中输入混合盐溶液,通过恒温水浴,控制调节反应器内反应液的温度并保持在 75℃范围内恒定,加料完成,继续搅拌陈化,其中草酸溶液的量应该足够使得所有镍、钴、铝离子生成草酸镍钴铝;将上步所得物料转入固液分离器中进行固液分离,用去离子水洗涤固液分离所得的固体产物,洗涤后的产物干燥,得到草酸镍钴铝粉体,将草酸镍钴铝粉体空气气氛 500℃煅烧 5h,分解制得核心层前躯体,冷却后研成粉末,备用。

[0029] 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按照摩尔比 2:4:4 溶解于去离子水中,形成总浓度为 2mol/L 的混合硫酸盐溶液,将上述核心层前躯体放入所述混合硫酸盐溶液中,在以 1000r/min 的快速搅拌过程中,加入浓度为 4mol/L 的氢氧化钠溶液,其中前躯体中的镍钴铝的总摩尔量与混合硫酸盐中的镍钴锰的总摩尔量的比为 0.55:0.3,氢氧化钠溶液的量应足够使得混合硫酸盐中的镍钴锰离子沉淀;将所得固液后,用去离子水洗涤,干燥,在空气气氛中 600℃煅烧 3h,得到具有中间层的前躯体,冷却后研成粉末,备用。

[0030] 将钴锰铝的柠檬盐溶解在去离子水中,其中钴锰铝元素的摩尔比为 3:2:5,得到金属离子总浓度为 1mol/L 的柠檬酸盐溶液。将上述具有中间层的前躯体粉末和分散剂丙酮一并放入配好的柠檬酸盐溶液中混合均匀,其中前躯体微球粉末中镍钴铝锰元素总量与柠檬酸盐溶液中的钴锰铝元素总量的摩尔比为 0.85:0.15,搅拌形成悬浮液,然后将悬浮液在 210℃喷雾干燥后得到包覆有外层的前躯体。

[0031] 将喷雾干燥后的包覆有外层的前躯体和碳酸锂混合后以 400r/min 的速度球磨 2h,其中前躯体中的镍钴铝的总摩尔量与碳酸锂中的锂的摩尔比 1:1,然后在 900℃下煅烧 10h,自然冷却至室温后再次在球磨机上研磨 2h,得到最终产品。

[0032] 比较例

[0033] 配制 27.5L 浓度为 2M 的镍、钴和锰盐溶液, 其中, 镍 : 钴 : 锰的摩尔比例为 1 : 1 : 1。将配制好的上述盐溶液以 1L/h 的速度注入转速为 200rps 的反应釜中, 同时注入 6M 的 NaOH 溶液, 注意调节碱溶液流速, 保持 pH 值在 10-11 之间。27.5h 后, 盐溶液完全打入反应釜中, 前驱体制备反应完成。将反应完成后的固液混合物通过离心分离, 洗涤至中性后在 100℃ 下烘干 10h。将烘干后的前驱体与碳酸锂按摩尔比 1 : 1.05 混合均匀后在马弗炉中 900℃ 焙烧 10h, 焙烧后的材料经过破碎过筛后得到均一 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的三元材料。

[0034] 称取相同质量的上述实施例一、二以及比较例所得产物, 分别组装成同尺寸规格的模拟电池, 负极为金属锂片, 隔膜为 celgard2400, 电解液为 LiPF_6 (EC : DEC := 1 : 1 :)。在测试温度为 45℃ 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, 首次放电容量提高了 30.5-34.7mAh/g, 200 次循环后容量保持率提高 10-15% 以上。