



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109671924 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201811444858.1  
 (22) 申请日 2018.11.29  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 109671924 A  
 (43) 申请公布日 2019.04.23  
 (73) 专利权人 兰州金通储能动力新材料有限公司  
 地址 730100 甘肃省兰州市榆中县和平经济开发区牡丹路99号  
 (72) 发明人 李佰康 朱用 王梁梁 李加闯  
 赵亮 袁超群 褚风辉 朱涛  
 (74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
 限公司 32103  
 代理人 马明渡 杨超

(51) Int. Cl.  
 H01M 4/36 (2006.01)  
 H01M 4/505 (2010.01)  
 H01M 4/525 (2010.01)  
 H01M 10/0525 (2010.01)

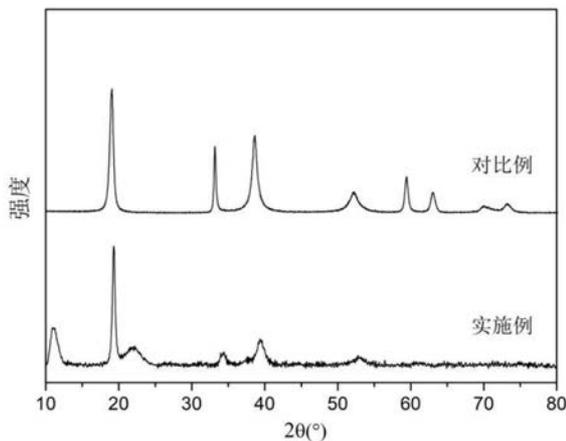
(56) 对比文件  
 CN 108298599 A, 2018.07.20  
 US 2018102539 A1, 2018.04.12  
 CN 107123792 A, 2017.09.01  
 审查员 陈燕

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称  
 一种镍钴锰三元正极材料的制备方法

(57) 摘要

一种镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:向反应装置中通入二氧化碳与氧气混合气,加入镍钴锰混合溶液,控制反应液pH为9.5~10.5,在75~95℃下制备镍钴锰三元前驱体的核;调节反应温度至45~65℃,晶化后调整反应液pH至11.5~12.5;再加入镍钴锰混合溶液和络合剂溶液,控制反应液pH为11.5~12.5,反应温度为45~65℃,制备镍钴锰三元前驱体的壳;将产物经陈化等后处理,得到复合α与β型核壳结构的镍钴锰三元前驱体;再与氢氧化锂球磨混合,高温烧结得预烧三元正极材料;再高温烧结得镍钴锰三元正极材料。本发明制备的正极材料的容量良好,多次循环后容量保持率较高,电化学性能突出。



1. 一种镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:依次包括下列步骤:

步骤(1),向反应装置中通入二氧化碳与氧气的混合气,向反应装置中匀速加入镍钴锰混合溶液,同时加入碱溶液控制所述反应装置内的反应液的pH值为9.5~10.5,投料过程强烈搅拌,并在75~95℃反应温度下制备核壳结构的镍钴锰三元前驱体的核,该核为α型结构的镍钴锰三元前驱体;在所述步骤(1)中,所述核中镍离子为二价,钴离子和锰离子的价态均为三价,核的通式为 $[\text{Ni}^{2+}_{1-x-y}\text{Co}^{3+}_x\text{Mn}^{3+}_y(\text{OH})_2]\text{CO}_3^{2-}_{(x+y)/2}$ ,其中, $0.17 \leq (x+y) \leq 0.33$ ;

步骤(2),暂停加液,将所述混合气切换至氮气,调节所述反应装置内的温度至45~65℃,晶化1~2小时后,加入碱溶液调整反应液的pH值至11.5-12.5;

步骤(3),再将所述镍钴锰混合溶液和络合剂溶液分别以匀速并流方式加入所述反应装置中,同时加入碱溶液控制所述反应装置内的反应液的pH值为11.5~12.5,投料过程强烈搅拌,控制反应温度为45~65℃,并在氮气气氛保护下反应制备核壳结构的镍钴锰三元前驱体的壳,该壳为β型结构的镍钴锰三元前驱体;

步骤(4),将所述步骤(3)得到的产物经陈化、液固分离、洗涤及干燥处理,得到复合α与β型核壳结构的镍钴锰三元前驱体;

步骤(5),将所述步骤(4)得到的核壳结构的镍钴锰三元前驱体与氢氧化锂球磨混合,其中所述核壳结构的镍钴锰三元前驱体中镍离子、钴离子、锰离子三者总和与氢氧化锂的摩尔比为1:1.05,在空气气氛下400~600℃烧结6~10小时,得到预烧三元正极材料;

步骤(6),将所述步骤(5)得到的预烧三元正极材料在氧气气氛下700~900℃高温烧结20~30小时,得到镍钴锰三元正极材料。

2. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:在所述步骤(1)和步骤(3)中,所述镍钴锰混合溶液中的镍盐为硫酸盐、硝酸盐以及氯化物中的至少一种,钴盐为硫酸盐、硝酸盐以及氯化物中的至少一种,锰盐为硫酸盐、硝酸盐以及氯化物中的至少一种,镍钴锰混合溶液中 $\text{Ni}^{2+}:(\text{Co}^{2+}+\text{Mn}^{2+})$ 的摩尔比为2.33~7.33:1。

3. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:在所述步骤(1)中,所述混合气中二氧化碳的体积浓度为10~20%,二氧化碳与钴离子和锰离子二者之和的摩尔比为0.5~1:1。

4. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:在所述步骤(3)中,所述壳中镍离子、钴离子和锰离子的价态均为二价,其通式为 $\text{Ni}^{2+}_{1-x-y}\text{Co}^{2+}_x\text{Mn}^{2+}_y(\text{OH})_2$ ,其中, $0.17 \leq (x+y) \leq 0.33$ 。

5. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:在所述步骤(3)中,所述络合剂为氨水,络合剂在反应液中控制氨含量为1-2mol/L。

6. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:在所述步骤(1)中,搅拌的速度为100~300rpm。

7. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,搅拌的速度为300~600rpm。

8. 根据权利要求1所述的镍钴锰三元正极材料的制备方法,其特征在于:在所述步骤(1)、步骤(2)以及步骤(3)中,所述碱溶液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

## 一种镍钴锰三元正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种镍钴锰三元正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 一般三元正极材料为由镍钴锰氢氧化物细小晶粒团聚而成的二次球形颗粒和氢氧化锂混合后煅烧而成。然而,对于高镍三元正极材料尤其是二次球形颗粒存在以下问题:1、在高镍三元正极材料烧结过程中,烧结温度较低,导致Li离子嵌入速度较慢,对于粒度稍大的二次球颗粒,由于一次颗粒堆积致密,锂难以烧进颗粒内部,导致颗粒内外部熔锂不均,导致正极材料残余锂偏高,容量偏低,即三元前驱体的加工性能不佳;2、一般使用三元正极材料的电池在多次充放电循环后,电池的容量、循环性能、安全性能降低。主要是由于以下原因:电池的充放电过程实际是由于Li离子在正极材料中的嵌入脱出,从微观角度即正极材料随着Li离子在正极材料中的不断嵌入脱出,正极材料晶格随之膨胀收缩,体积不断变化,在宏观上具体表现为组成二次球颗粒的一次粒子体积不断变化,由于各向异性导致一次颗粒间应力不断增大,一次颗粒间逐渐形成小裂缝,小裂缝逐渐增大,最终导致二次球颗粒的破裂。二次球颗粒破裂后正极材料与电解液接触面积增大,正极材料与电解液间SEI膜再次形成,正极材料与电解液副反应增多。引发电池容量降低,循环性能变差,安全性能降低等系列问题。

### 发明内容

[0003] 鉴于以上技术上的不足,本发明目的在于提供一种镍钴锰三元正极材料的制备方法。

[0004] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种镍钴锰三元正极材料的制备方法,依次包括下列步骤:

[0005] 步骤(1),向反应装置中通入二氧化碳与氧气的混合气,向反应装置中匀速加入镍钴锰混合溶液,同时加入碱溶液控制所述反应装置内的反应液的pH值为9.5~10.5,投料过程强烈搅拌,并在75~95℃反应温度下制备核壳结构的镍钴锰三元前驱体的核,该核为 $\alpha$ 型结构的镍钴锰三元前驱体;

[0006] 步骤(2),暂停加液,将所述混合气切换至氮气,调节所述反应装置内的温度至45~65℃,晶化1~2小时后,加入碱溶液调整反应液的pH值至11.5-12.5;

[0007] 步骤(3),再将所述镍钴锰混合溶液和络合剂溶液分别以匀速并流方式加入所述反应装置中,同时加入碱溶液控制所述反应装置内的反应液的pH值为11.5~12.5,投料过程强烈搅拌,控制反应温度为45~65℃,并在氮气气氛保护下反应制备核壳结构的镍钴锰三元前驱体的壳,该壳为 $\beta$ 型结构的镍钴锰三元前驱体;

[0008] 步骤(4),将所述步骤(3)得到的产物经陈化、液固分离、洗涤及干燥处理,得到复合 $\alpha$ 与 $\beta$ 型核壳结构的镍钴锰三元前驱体;

[0009] 步骤(5),将所述步骤(4)得到的核壳结构的镍钴锰三元前驱体与氢氧化锂球磨混合,其中所述核壳结构的镍钴锰三元前驱体中镍钴锰三者总和与氢氧化锂的摩尔比为1:1.05,在空气气氛下400~600℃烧结6~10小时,得到预烧三元正极材料;

[0010] 步骤(6),将所述步骤(5)得到的预烧三元正极材料在氧气气氛下700~900℃高温烧结20~30小时,得到镍钴锰三元正极材料。

[0011] 作为优选,在所述步骤(1)和步骤(3)中,所述镍钴锰混合溶液中的镍盐为硫酸盐、硝酸盐以及氯化物中的至少一种,钴盐为硫酸盐、硝酸盐以及氯化物中的至少一种,锰盐为硫酸盐、硝酸盐以及氯化物中的至少一种,镍钴锰混合溶液中 $\text{Ni}^{2+}:(\text{Co}^{2+}+\text{Mn}^{2+})$ 的摩尔比为2.33~7.33:1。

[0012] 作为优选,在所述步骤(1)中,所述混合气中二氧化碳的体积浓度为10~20%,二氧化碳与钴离子和锰离子二者之和的摩尔比为0.5~1:1。

[0013] 作为优选,在所述步骤(1)中,所述核中镍离子为二价,钴离子和锰离子的价态均为三价,其通式为 $[\text{Ni}^{2+}_{1-x-y}\text{Co}^{3+}_x\text{Mn}^{3+}_y(\text{OH})_2]\text{CO}_3^{2-}_{(x+y)/2}$ ,其中, $0.17 \leq (x+y) \leq 0.33$ 。

[0014] 作为优选,在所述步骤(3)中,所述壳中镍离子、钴离子和锰离子的价态均为二价,其通式为 $\text{Ni}^{2+}_{1-x-y}\text{Co}^{2+}_x\text{Mn}^{2+}_y(\text{OH})_2$ ,其中, $0.17 \leq (x+y) \leq 0.33$ 。

[0015] 作为优选,在所述步骤(3)中,所述络合剂为氨水、硫酸铵、硝酸铵以及氯化铵中的至少一种,络合剂在反应液中控制氨含量为1-2mol/L。

[0016] 作为优选,在所述步骤(1)中,搅拌的速度为100~300rpm。

[0017] 作为优选,所述步骤(3)中,搅拌的速度为300~600rpm。

[0018] 作为优选,在所述步骤(1)、步骤(2)以及步骤(3)中,所述碱溶液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

[0019] 本发明的设计特点以及有益效果是:本发明先合成核壳结构的复合 $\alpha$ 与 $\beta$ 型镍钴锰三元前驱体,再由该复合 $\alpha$ 与 $\beta$ 型镍钴锰三元前驱体烧结呈三元正极材料。该种复合 $\alpha$ 与 $\beta$ 型核壳结构的镍钴锰三元前驱体由于其颗粒内部为疏松的 $\alpha$ 型氢氧化物颗粒,外部为堆积较致密的 $\beta$ 型氢氧化物,经烧结后得到具有继承结构的镍钴锰三元正极材料。所述前驱体烧结加工性能更好,具体表现为烧结后残余锂更低。所述正极材料较一般正极材料性能更优,具体表现为由于二次球颗粒内部空隙较多,锂离子跃迁更通畅、晶体由各向异性导致的破裂减少,故所述正极材料的容量良好,多次循环后容量保持率较高,电化学性能突出。

## 附图说明

[0020] 附图1为实施例与对比例三元前驱体的XRD图;

[0021] 附图2为实施例与对比例前驱体剖面SEM图;

[0022] 附图3为实施例与对比例100周循环容量趋势图。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述。

## 实施例

[0024] (1)反应装置中通入二氧化碳与氧气混合气,其中,二氧化碳的体积浓度在15%,二

氧化碳与钴锰的摩尔比为0.6:1;将2mol/L的镍钴锰混合溶液匀速开启进液,其中,镍钴锰三者的摩尔系数比为78:11:11;同时加入氢氧化钠溶液控制反应液pH值为 $10 \pm 0.1$ ,投料过程强烈搅拌,搅拌速度为200rpm,并在80℃反应温度下制备 $\alpha$ 型镍钴锰三元前驱体,其化学式为 $[\text{Ni}^{2+}_{0.78}\text{Co}^{3+}_{0.11}\text{Mn}^{3+}_{0.11}(\text{OH})_2]\text{CO}_3^{2-}_{0.11}$ ,该 $\alpha$ 型镍钴锰三元前驱体作为核壳结构的镍钴锰三元前驱体的核。

[0025] (2) 暂停加液,将上述混合气切换至氮气,调节所述反应装置温度至50℃,晶化2小时后,加入氢氧化钠溶液调整反应液pH值至12。

[0026] (3) 将所述步骤(1)中的镍钴锰混合溶液和4mol/L硝酸铵溶液络合剂溶液分别以匀速并流方式加入所述反应装置,其中络合剂在反应液中控制氨含量为1.5mol/L,同时加入氢氧化钠溶液控制所述反应装置内的反应液的pH值为 $12 \pm 0.1$ ,投料过程强烈搅拌,搅拌速度为400rpm,控制反应温度为50℃,并在氮气气氛保护下反应制备 $\beta$ 型镍钴锰三元前驱体,其化学式为 $\text{Ni}^{2+}_{0.78}\text{Co}^{2+}_{0.11}\text{Mn}^{2+}_{0.11}(\text{OH})_2$ ,该 $\beta$ 型镍钴锰三元前驱体作为核壳结构的镍钴锰三元前驱体的壳。

[0027] (4) 将所述步骤(3)得到的产物经陈化、液固分离、洗涤及干燥处理,得到复合 $\alpha$ 与 $\beta$ 型核壳结构的镍钴锰三元前驱体。

[0028] (5) 将所述步骤(4)得到的镍钴锰三元前驱体与氢氧化锂球磨混合,其中所述前驱体中镍钴锰三者总和与氢氧化锂的摩尔比为1:1.05,在空气气氛下500℃烧结6小时,得到预烧三元正极材料。

[0029] (6) 将所述步骤(5)得到的预烧三元正极材料在氧气气氛下800℃高温烧结18小时,得到最终镍钴锰三元正极材料。

[0030] 结合图1和图2可以看出,实施例制备出的前驱体样品具有 $\alpha$ 型与 $\beta$ 型氢氧化物的特征衍射峰,将前驱体混锂焙烧后,所得镍钴锰三元正极材料表面致密、内部疏松,表现出良好的核壳结构继承性。

[0031] 对比例

[0032] (1) 将2mol/L的镍钴锰混合硝酸盐溶液与4mol/L硝酸铵溶液分别以匀速并流方式加入所述反应装置,其中,镍钴锰三者的摩尔系数比为78:11:11,络合剂在反应液中控制氨含量为1.5mol/L;同时加入氢氧化钠溶液控制所述反应装置内的反应液的pH值为 $12 \pm 0.1$ ,投料过程强烈搅拌,搅拌速度为400rpm,控制反应温度为50℃,并在氮气气氛保护下反应制备 $\beta$ 型镍钴锰三元前驱体。

[0033] (2) 将所述步骤(1)得到的产物经陈化、液固分离、洗涤及干燥处理,得到复合 $\beta$ 型核壳结构的镍钴锰三元前驱体,化学式为 $\text{Ni}^{2+}_{0.78}\text{Co}^{2+}_{0.11}\text{Mn}^{2+}_{0.11}(\text{OH})_2$ 。

[0034] (3) 将所述步骤(2)得到的镍钴锰三元前驱体与氢氧化锂球磨混合,其中所述前驱体中镍钴锰三者总和与氢氧化锂的摩尔比为1:1.05,在空气气氛下500℃烧结6小时,得到预烧三元正极材料。

[0035] (4) 将所述步骤(3)得到的预烧三元正极材料在氧气气氛下800℃高温烧结18小时,得到最终镍钴锰三元正极材料。

[0036] 结合图1和图2可以看出,对比例制备出的前驱体样品具有 $\beta$ 型氢氧化物的特征衍射峰,将前驱体混锂焙烧后,所得镍钴锰三元正极材料表面与内部致密。

[0037] 将实施例与对比例中得到的高镍三元正极材料组装成扣式电池,具体步骤为:将

正极材料、乙炔黑与聚偏氟乙烯 (PVDF) 按94:3:3质量比混合均匀,搅拌2h,均匀涂布在铝箔上,后80℃真空烘烤,压片,裁切直径为14mm的正极片。以直径16mm的纯锂片作为负极片,以1mol/L LiPF<sub>6</sub>+DEC/EC (体积比1:1)混合溶液为电解液,以聚丙烯微孔膜为隔膜,在充满保护气体的手套箱中进行组装成扣式电池。采用LAND电池测试系统,在2.8~4.35V的电压范围内,25℃、0.2C充放电条件下,测试上述扣式电池首次放电比容量和100周循环容量保持率,测试数据见下表。并结合图3可以看出,实施例中样品残余锂含量较低,100次循环后容量保持率较高,表现出较高的电化学性能。

[0038] 表1:实施例与对比例化学性能对比表

[0039]

样品编号	0.2C首次放电 (mAh/g)	循环100次容量保持率 (%)	残余锂含量 (ppm)
实施例	224	95.99	774
对比例	198	90.10	2268

[0040] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

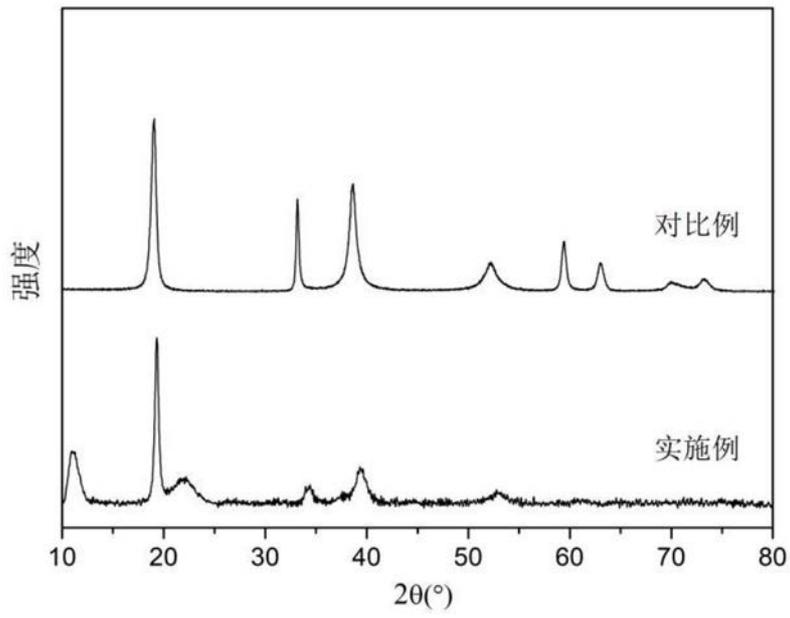


图1

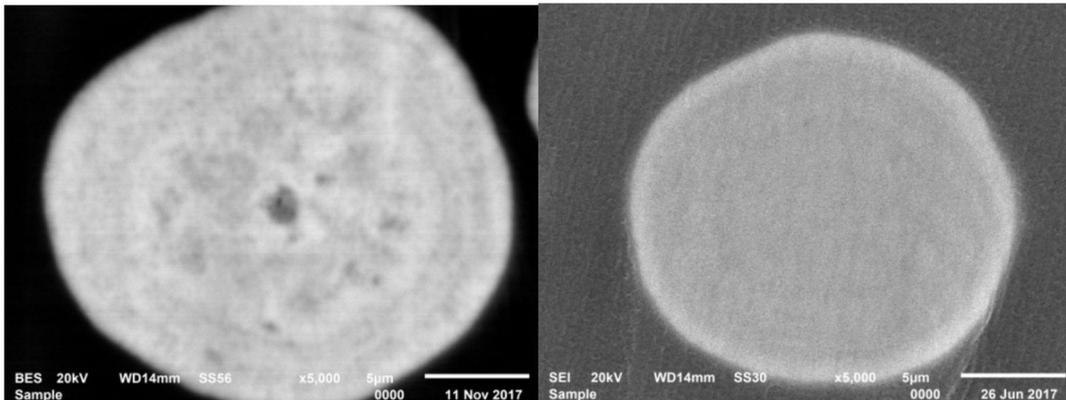


图2

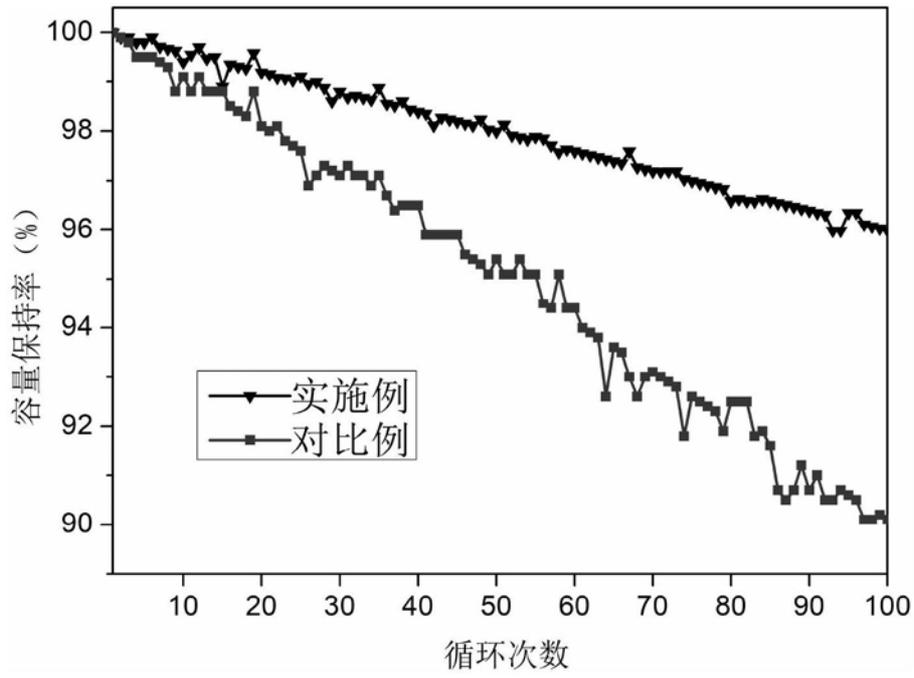


图3