



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111018006 A

(43)申请公布日 2020.04.17

(21)申请号 201911307404.4

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2019.12.18

(71)申请人 多氟多新能源科技有限公司

地址 454150 河南省焦作市工业产业集聚区西部园区新园路北侧标准化厂房区

(72)发明人 陈腾飞 赵永锋 张雷 李娟 焦玉春 任小磊 连云峰 刘园 李明军 刘飘

(74)专利代理机构 郑州图钉专利代理事务所 (特殊普通合伙) 41164

代理人 石路

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图7页

(54)发明名称

一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明属于锂离子电池正极材料技术领域,具体涉及一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法;它包括:制备高镍混合盐液A和低镍混合盐液B;将高镍混合盐液A、碱性溶液和络合剂泵入到反应釜内,通入惰性气体,生成高密实颗粒;将低镍混合盐液B通过计量泵通入到混合盐液A中,将AB的混合盐液泵入反应釜,在颗粒表面形成镍含量从内到外逐渐降低的过渡层;当混合盐液AB消耗完毕,将反应盐液完全切换为B盐液继续合成,形成外层低镍包覆层;反应停止后,将产物进行压滤水洗、烘干、过筛和除铁;将前驱体和锂源混合,在合适的气氛下进行烧结;本发明易于工业化生产,保留了中低镍三元材料的热稳定性和高镍材料的高比容量。



CN 111018006 A

1. 一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,以该方法制备的高镍三元正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,其中, $0.6 \leq x \leq 0.9$ ,且 $x+y+z=1$ ,所述方法包括以下步骤:

步骤1):制备镍钴锰的摩尔浓度比为 $x:y:z$ 的高镍混合盐液A和镍钴锰的摩尔浓度比为 $a:b:c$ 的低镍混合盐液B,其中, $x+y+z=1$ , $0.7 \leq x \leq 0.9$ ;  $a+b+c=1$ , $0.3 \leq a \leq 0.6$ ;

步骤2):将高镍混合盐液A、碱性溶液和络合剂分流泵入到反应釜内,同时通入惰性气体保护,控制反应体系的pH,生成高密实颗粒,粒度D50达到 $d_1$ 时,取出一定量作为晶种继续合成,此时需调整反应体系的pH,使得后续反应以颗粒生长占主导地位;当粒度D50达到 $d_2$ 时,将低镍混合盐液B通过计量泵以一定流速 $v_1$ 通入到一定体积 $V_1$ 的混合盐液A中,同时将AB的混合盐液以 $v_2$ 的流速泵入反应釜继续合成,以此进料方式实现反应釜内溶液浓度发生连续改变;此时在颗粒表面形成镍含量从内到外逐渐降低的过渡层;当混合盐液AB消耗完毕,将反应盐液完全切换为B盐液继续合成,形成外层低镍包覆层;其中,晶种尺寸 $d_1$ 为 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ ,高镍核心尺寸 $d_2$ 为 $7 \sim 10 \mu\text{m}$ ,混合盐液B通入到混合盐液A中的流速 $v_1$ 为 $3 \sim 20 \text{mL}/\text{min}$ ,混合盐液A的体积 $V_1$ 为 $3 \sim 20 \text{L}$ ;

步骤3):反应停止后,将产物进行压滤水洗、烘干、过筛和除铁,得到具有过渡层的核壳结构高镍三元前驱体;

步骤4):将前驱体和锂源混合,在合适的气氛下进行烧结,得到具有过渡层的核壳结构高镍三元正极材料。

2. 如权利要求1所述的一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,配置混合盐液A和混合盐液B所用的镍盐为硝酸镍、醋酸镍和硫酸镍中的一种;钴盐为硝酸钴、醋酸钴和硫酸钴中的一种;锰盐为硝酸锰、醋酸锰和硫酸锰中的一种。

3. 如权利要求1所述的一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述碱性溶液为氢氧化钠溶液或者氢氧化钾溶液之一,碱性溶液浓度为 $4 \sim 10 \text{mol}/\text{L}$ 。

4. 如权利要求1所述的一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述络合剂为氨水或者铵盐溶液之一,络合剂浓度为 $2 \sim 8 \text{mol}/\text{L}$ 。

5. 如权利要求1所述的一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氮气或氩气。

6. 如权利要求1所述的一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂或它们的水合物中的一种或多种,混合摩尔配比为 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.01 \sim 1.12:1$ 。

7. 如权利要求1所述的一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,所述烧结包括预烧阶段和高温阶段,所述预烧阶段的温度为 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $3 \sim 15 \text{h}$ ,所述高温阶段的温度为 $750 \sim 950^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $2 \sim 18 \text{h}$ 。

8. 如权利要求7所述的一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,其特征在于,经过所述烧结步骤后,采用随炉冷却的方式冷却。

## 一种核壳结构高镍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正极材料技术领域,具体涉及一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 能源危机和环境问题是目前国际社会共同面临的巨大难题,能源结构多样化,减小对传统不可再生能源的依赖,开发各种新型能源是各国一致的努力方向;锂离子电池具备高电压、高比能量、循环性能好和环境友好等优势,既可用于手机、笔记本电脑、数码相机等数码产品,又可以作为动力型电池用于电动汽车;电动汽车可以很好地解决由于燃油车二氧化碳排放造成的环境问题,但是动力型锂离子电池需要进一步解决能量密度和安全性问题,才能够更好的用于商业化。

[0003] 三元材料镍钴锰酸锂作为锂离子电池正极材料中的一种,综合性能相较于钴酸锂和锰酸锂等其他正极材料,成本低,比容量高,循环性能好;三元材料的发展经历了从低镍 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (简称111三元),到中镍 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (523三元)和 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (622三元),再到高镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (811三元)的发展历程,镍含量越高,比容量越高,但是相应的材料稳定性和安全性能变差,尤其是811三元,材料表面较高的残碱容易与电解液产生副反应,严重影响电池的安全性和稳定性。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服现有技术的不足,而提供一种可控性强,易于工业化生产,同时解决核壳材料分层问题,能够得到核心高镍,外壳低镍,保留中低镍三元材料的热稳定性和高镍材料的高比容量的三元材料的一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法,以该方法制备的高镍三元正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,其中, $0.6 \leq x \leq 0.9$ ,且 $x+y+z=1$ ,所述方法包括以下步骤:

步骤1):制备镍钴锰的摩尔浓度比为 $x:y:z$ 的高镍混合盐液A和镍钴锰的摩尔浓度比为 $a:b:c$ 的低镍混合盐液B,其中, $x+y+z=1$ , $0.7 \leq x \leq 0.9$ ;  $a+b+c=1$ , $0.3 \leq a \leq 0.6$ ;

步骤2):将高镍混合盐液A、碱性溶液和络合剂分流泵入到反应釜内,同时通入惰性气体保护,控制反应体系的pH,生成高密实颗粒,粒度D50达到 $d_1$ 时,取出一定量作为晶种继续合成,此时需调整反应体系的pH,使得后续反应以颗粒生长占主导地位;当粒度D50达到 $d_2$ 时,将低镍混合盐液B通过计量泵以一定流速 $v_1$ 通入到一定体积 $V_1$ 的混合盐液A中,同时将AB的混合盐液以 $v_2$ 的流速泵入反应釜继续合成,以此进料方式实现反应釜内溶液浓度发生连续改变;此时在颗粒表面形成镍含量从内到外逐渐降低的过渡层;当混合盐液AB消耗完毕,将反应盐液完全切换为B盐液继续合成,形成外层低镍包覆层;其中,晶种尺寸 $d_1$ 为 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ ,高镍核心尺寸 $d_2$ 为 $7 \sim 10 \mu\text{m}$ ,混合盐液B通入到混合盐液A中的流速 $v_1$ 为 $3 \sim 20 \text{mL}/\text{min}$ ,混合盐液A的体积 $V_1$ 为 $3 \sim 20 \text{L}$ ;

步骤3):反应停止后,将产物进行压滤水洗、烘干、过筛和除铁,得到具有过渡层的核壳结构高镍三元前驱体;

步骤4):将前驱体和锂源混合,在合适的气氛下进行烧结,得到具有过渡层的核壳结构高镍三元正极材料。

[0006] 配置混合盐液A和混合盐液B所用的镍盐为硝酸镍、醋酸镍和硫酸镍中的一种;钴盐为硝酸钴、醋酸钴和硫酸钴中的一种;锰盐为硝酸锰、醋酸锰和硫酸锰中的一种。

[0007] 所述碱性溶液为氢氧化钠溶液或者氢氧化钾溶液之一,碱性溶液浓度为4~10mol/L。

[0008] 所述络合剂为氨水或者铵盐溶液之一,络合剂浓度为2~8mol/L。

[0009] 所述惰性气体为氮气或氩气。

[0010] 所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂或它们的水合物中的一种或多种,混合摩尔配比为Li:(Ni+Co+Mn)=1.01~1.12:1。

[0011] 所述烧结包括预烧阶段和高温阶段,所述预烧阶段的温度为300~700℃,保温时间为3~15h,所述高温阶段的温度为750~950℃,保温时间为2~18h。

[0012] 经过所述烧结步骤后,采用随炉冷却的方式冷却。

[0013] 本发明的有益效果:本发明提出了一种新型三元材料的制备工艺,通过间歇合成和预先制备晶种的方法,得到具有中间过渡层的高密实型核壳结构高镍三元前驱体,再通过合适的烧结制度,得到成品三元正极材料;间歇合成方式保证了后续合成中低镍盐液在已有颗粒基础上结晶析出,颗粒拥有核心高镍、中间过渡层和外壳低镍的元素分布结构;预先制备高密实型晶种,提高了前驱体颗粒结构的紧密性,通过烧结得到整体镍含量更高的三元材料;高镍核心和低镍外壳中间设置过渡层,能有效解决材料烧结或循环导致的核壳分离问题;本方法相对于全浓度梯度材料合成,可控性强,易于工业化生产,同时又解决了核壳材料分层问题,核心高镍,外壳低镍,保留了中低镍三元材料的热稳定性和高镍材料的高比容量。

## 附图说明

[0014] 图1为本发明一种核壳结构高镍三元正极材料的制备方法的工艺流程图。

[0015] 图2为本发明实施例1中制备的高镍前驱体的EDX元素分布图。

[0016] 图3为本发明实施例1中制备的高镍三元正极材料的Mapping元素分布图。

[0017] 图4为本发明实施例1中制备的高镍三元正极材料的SEM图。

[0018] 图5为本发明实施例2中制备的高镍三元正极材料的Mapping元素分布图。

[0019] 图6为本发明实施例2中制备的高镍三元正极材料的SEM图。

[0020] 图7为本发明实施例1中制备的高镍三元正极材料首次充放电曲线图。

[0021] 图8为本发明实施例1中制备的高镍三元正极材料的1C和5C循环曲线图。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合附图对本发明做进一步的说明。

[0023] 实施例1

本实例所制备的是含中间过渡层的高密实型核壳结构高镍三元正极材料

$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 。

[0024] 按照摩尔比83:07:10分别称量 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,溶解到去离子水中,调配成2mol/L的混合盐液A;按照摩尔比5:2:3分别称量 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,溶解到去离子水中,调配成2mol/L的混合盐液B,同时配置6mol/L的氢氧化钠溶液和2mol/L的氨水溶液;在反应釜中加入反应釜有效容积2/3的去离子水作为底液,将混合盐液A、氢氧化钠溶液和氨水溶液同时泵入反应釜中,并通入氮气进行保护,通过控制氢氧化钠和氨水溶液的流速,控制反应体系pH在 $11.2 \pm 0.05$ ,循环水浴控温 $55^\circ\text{C}$ ,搅拌转速800r/min,生成粒度D50达到 $5.5\mu\text{m}$ 的颗粒,降低一半固含量剩余颗粒作为晶种,调整pH值到 $11.1 \pm 0.05$ 继续合成;当粒度达到 $8\mu\text{m}$ 时,限定混合盐液A的剩余体积,同时将混合盐液B通入到混合盐液A中,计量泵A和计量泵B流速比为1:0.2,AB混合盐液中混合盐液A成分不断减少,逐渐过渡为混合盐液B的摩尔比,继续合成,根据综合摩尔比75:10:15,限定外壳523的厚度;合成过程中,反应釜内浆料达到反应釜有效容积上限后,停止搅拌,使浆料自然沉降,然后将上层清液抽出一定体积,重新搅拌继续合成;合成结束后,进行压滤洗涤, $120^\circ\text{C}$ 鼓风干燥至水分完全蒸干,得到前驱体;将前驱体和单水氢氧化锂按照摩尔比1:1.05的量均匀混合,置于箱式气氛炉中在氧气氛围下煅烧,先在 $500^\circ\text{C}$ 烧结5h,再升温到 $800^\circ\text{C}$ 烧结12h,最后随炉冷却,得到含中间过渡层的核壳结构高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 。

[0025] 所得正极材料前驱体颗粒剖面SEM能谱线扫描测试的EDX元素分布图如附图2所示,可见核心部分Mn含量较低,外壳部分Mn含量较高,中间存在过渡段;核心部分Ni含量高,外壳部分Ni含量低,中间存在过渡段;所得正极材料的Mapping元素分布图和SEM图如附图3所示,可以看到二次球大小均匀,一次颗粒堆积致密,材料的振实密度测定为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0026] 为了进一步与传统的高镍三元正极材料作对比,下面为以常规方法制备高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 的对比例。

[0027] 对比例:按照摩尔比75:10:15分别称量 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,溶解到去离子水中,调配成2mol/L的混合盐液,同时配置6mol/L的氢氧化钠溶液和2mol/L的氨水溶液;在反应釜中加入反应釜有效容积2/3的去离子水作为底液,将混合盐液A、氢氧化钠溶液和氨水溶液同时泵入反应釜中,并通入氮气进行保护,通过控制氢氧化钠和氨水溶液的流速,控制反应体系pH在 $11.0 \pm 0.05$ ,循环水浴控温 $55^\circ\text{C}$ ,搅拌转速800r/min,生成粒度D50达到 $5.5\mu\text{m}$ 的颗粒,降低一半固含量剩余颗粒作为晶种,调整pH值到 $11.1 \pm 0.05$ 继续合成;合成过程中,反应釜内浆料达到反应釜有效容积上限后,停止搅拌,使浆料自然沉降,然后将上层清液抽出一定体积,重新搅拌继续合成;合成结束后,进行压滤洗涤, $120^\circ\text{C}$ 鼓风干燥至水分完全蒸干,得到前驱体,将前驱体和单水氢氧化锂按照摩尔比1:1.05的量均匀混合,置于箱式气氛炉中在氧气氛围下煅烧,先在 $500^\circ\text{C}$ 烧结5h,再升温到 $800^\circ\text{C}$ 烧结12h,最后随炉冷却,得到常规的高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 。

[0028] 将本实施例的材料制作成扣式电池,电压范围3.0~4.3V,以0.2C的电流密度放电的比容量能达到 $195.47\text{mAh}/\text{g}$ ,本实施例材料首次充放电曲线如附图7所示;以1C和5C的电流密度放电的比容量能达到 $188\text{mAh}/\text{g}$ 和 $169\text{mAh}/\text{g}$ ,循环100次后放电容量保持率分别为98.95%和83.19%,本实施例材料 $55^\circ\text{C}$ 高温循环容量保持率如附图8所示;将对比例制备的常规高镍三元正极材料也制作扣式电池,电压范围3.0~4.3V,以0.2C的电流密度放电的比容

量能达到193.64mAh/g,该对比例材料首次充放电曲线如附图7所示;以1C和5C的电流密度放电的比容量能达到185mAh/g和159mAh/g,循环100次后放电容量保持率分别为93.35%和39.28%,该对比例材料55℃高温循环容量保持率如附图8所示;经对比可发现,本发明所得产品,容量更高,倍率性能和循环稳定性更好。

#### [0029] 实施例2

本实例所制备的是高密实型含中间过渡层的核壳结构高镍三元正极材料LiNi<sub>0.7</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>。

[0030] 按照摩尔比88:05:07分别称量NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O、CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,溶解到去离子水中,调配成2mol/L的混合盐液A;按照摩尔比5:2:3分别称量NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O、CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,溶解到去离子水中,调配成2mol/L的混合盐液B,同时配置8mol/L的氢氧化钠溶液和3mol/L的氨水溶液;在反应釜中加入反应釜有效容积2/3的去离子水作为底液,将混合盐液A、氢氧化钠溶液和氨水溶液同时泵入反应釜中,通过控制氢氧化钠和氨水溶液的流速,控制反应体系pH在11.1±0.05,循环水浴控温60℃,搅拌转速850r/min,生成粒度D50达到5.5μm的颗粒,降低一半固含量剩余颗粒作为晶种,调整pH值到11.1±0.05继续合成;当粒度达到8.5μm时,限定混合盐液A的剩余体积,同时将混合盐液B通入到混合盐液A中,计量泵A和计量泵B流速比为1:0.6,AB混合盐液中混合盐液A成分不断减少,逐渐过渡为混合盐液B的摩尔比,继续合成,根据综合摩尔比7:1:2,限定外壳523的厚度;合成过程中,反应釜内浆料达到反应釜有效容积上限后,停止搅拌,使浆料自然沉降,然后将上层清液抽出一定体积,重新搅拌继续合成;合成结束后,进行压滤洗涤,120℃鼓风干燥至水分完全蒸干,得到前驱体,将前驱体和单水氢氧化锂按照摩尔比1:1.05的量均匀混合,置于箱式气氛炉中在氧气氛围下烧结,先在600℃烧结5h,再升温到820℃烧结12h,最后随炉冷却,得到含中间过渡层的核壳结构高镍三元正极材料LiNi<sub>0.7</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>。

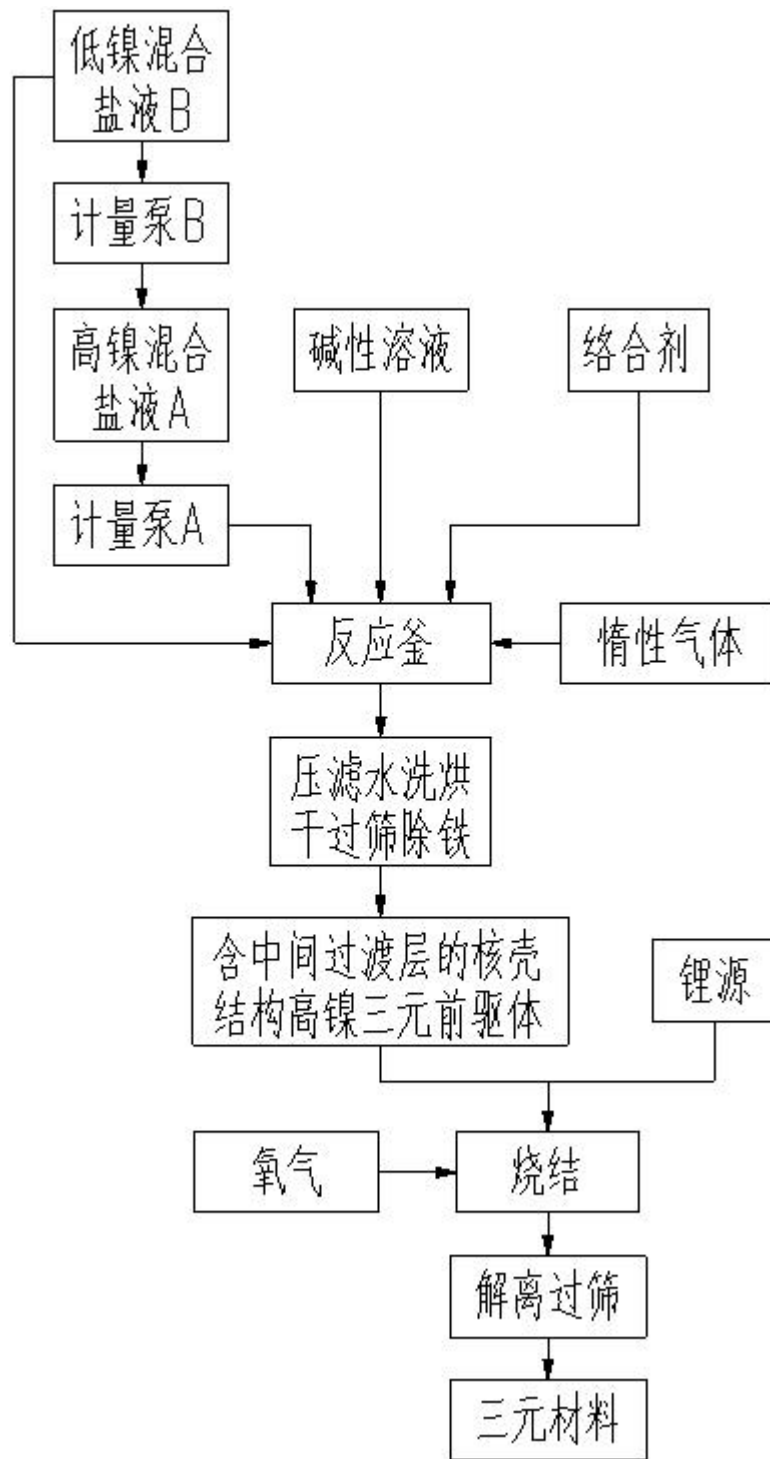


图1

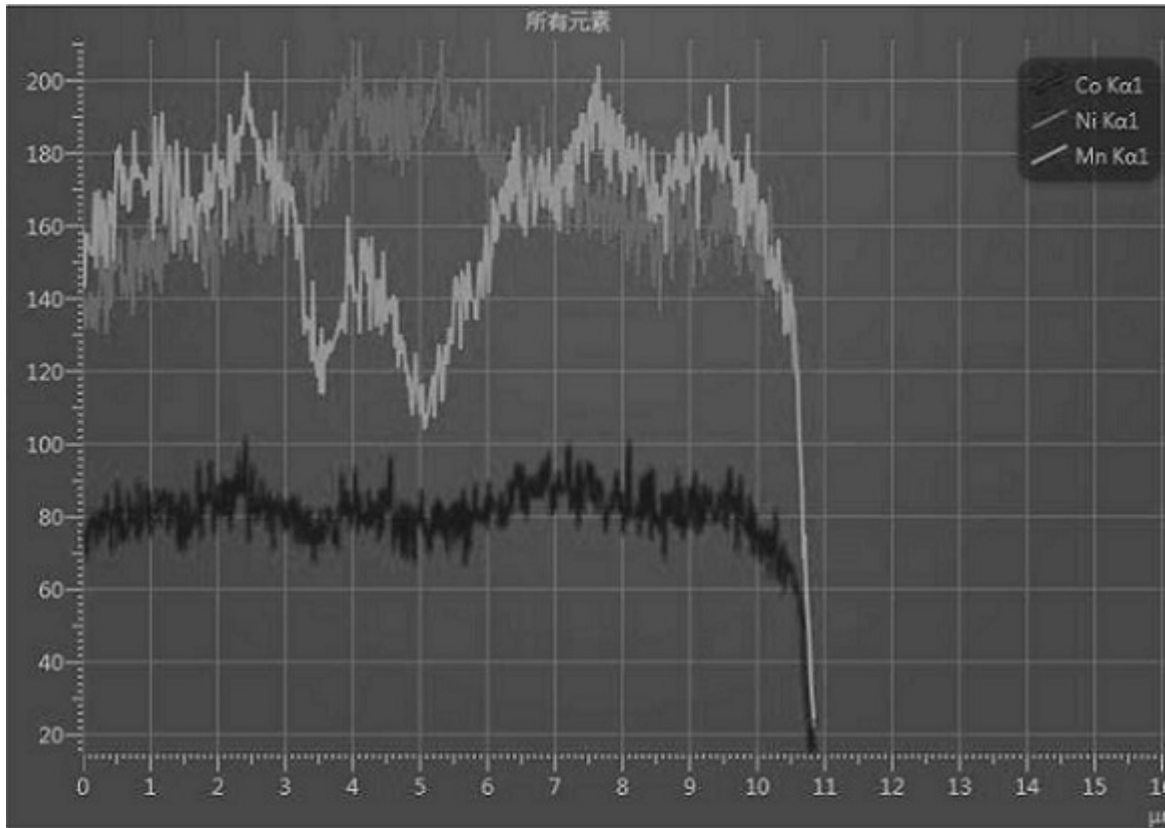


图2



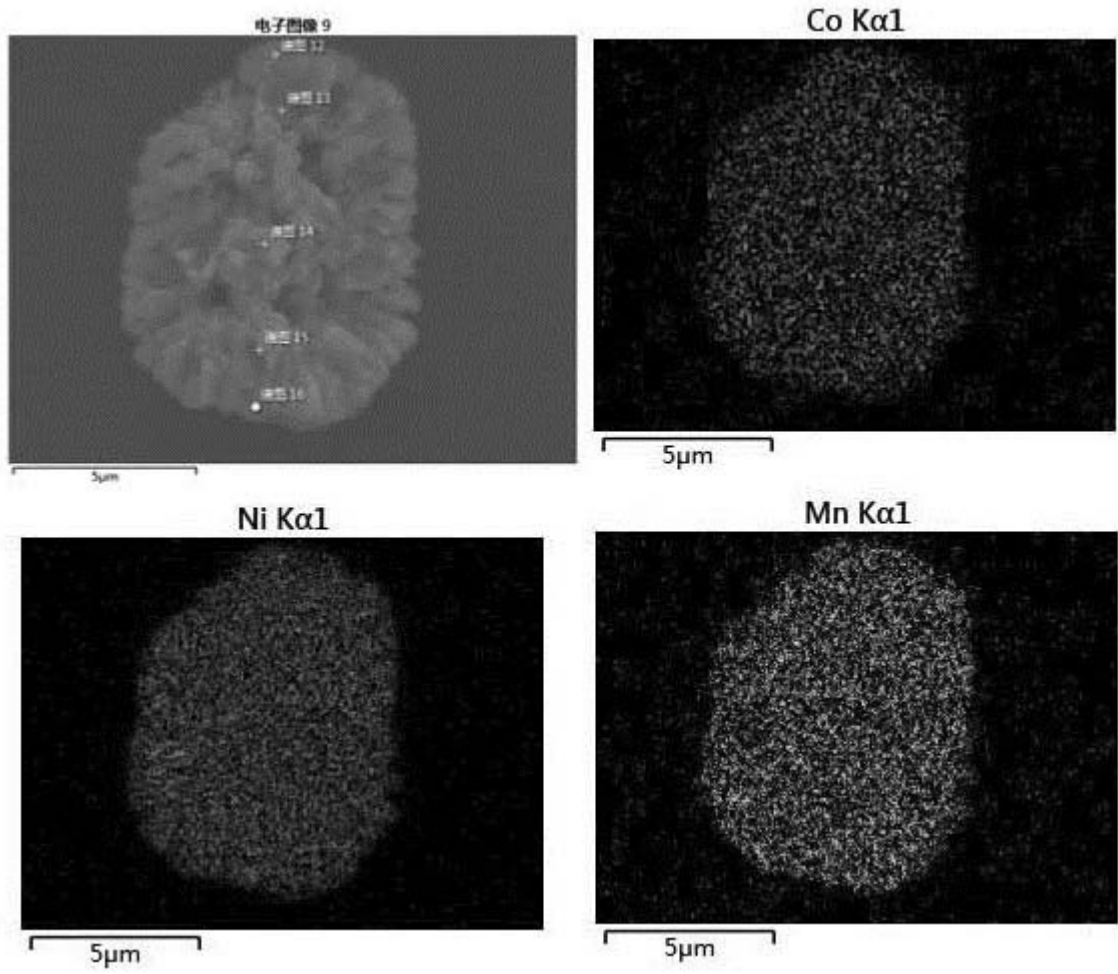


图3

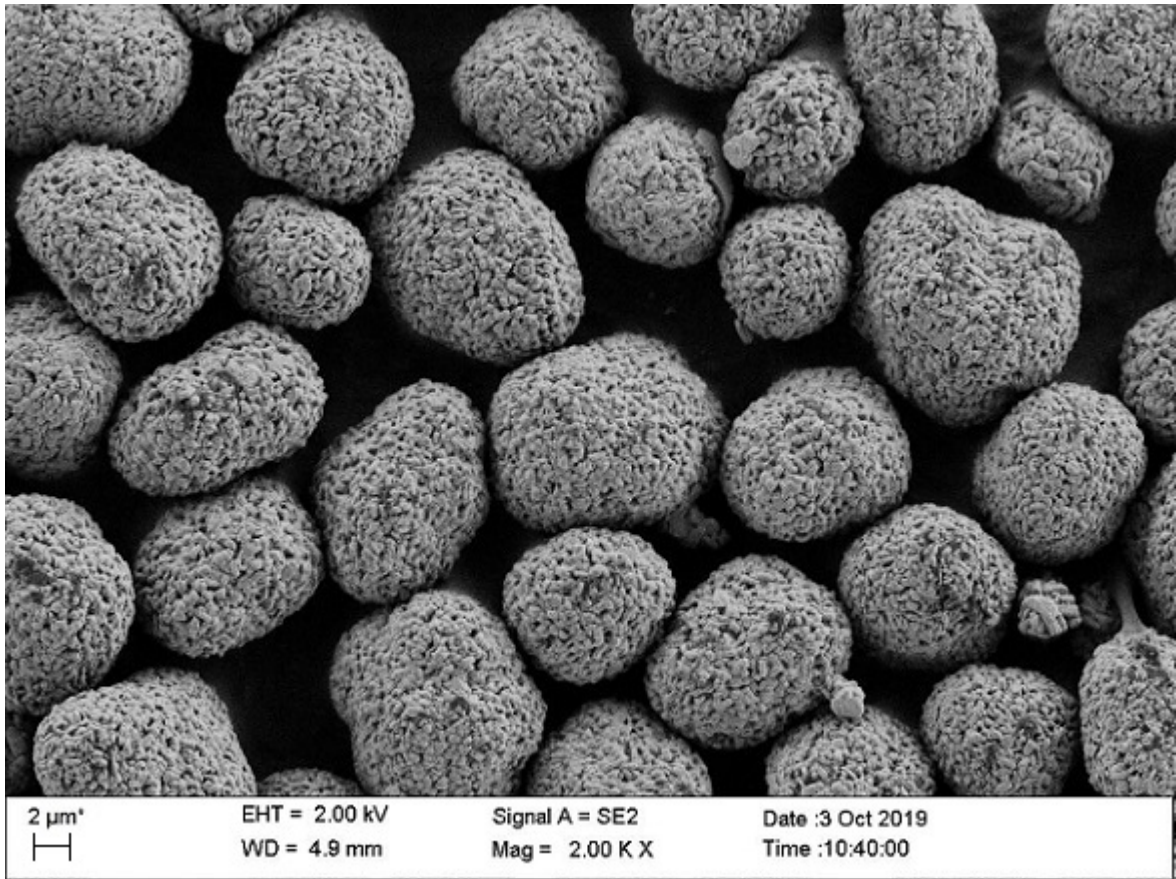


图4

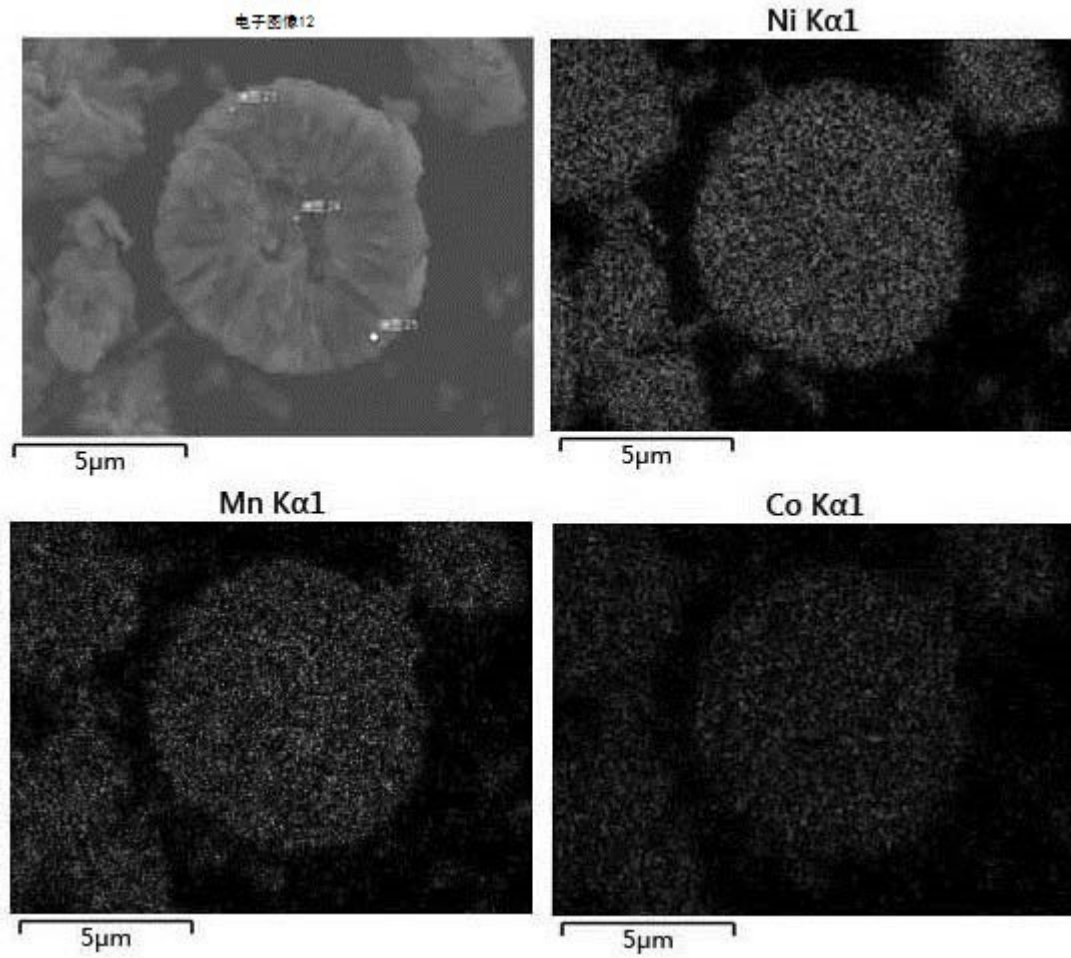


图5

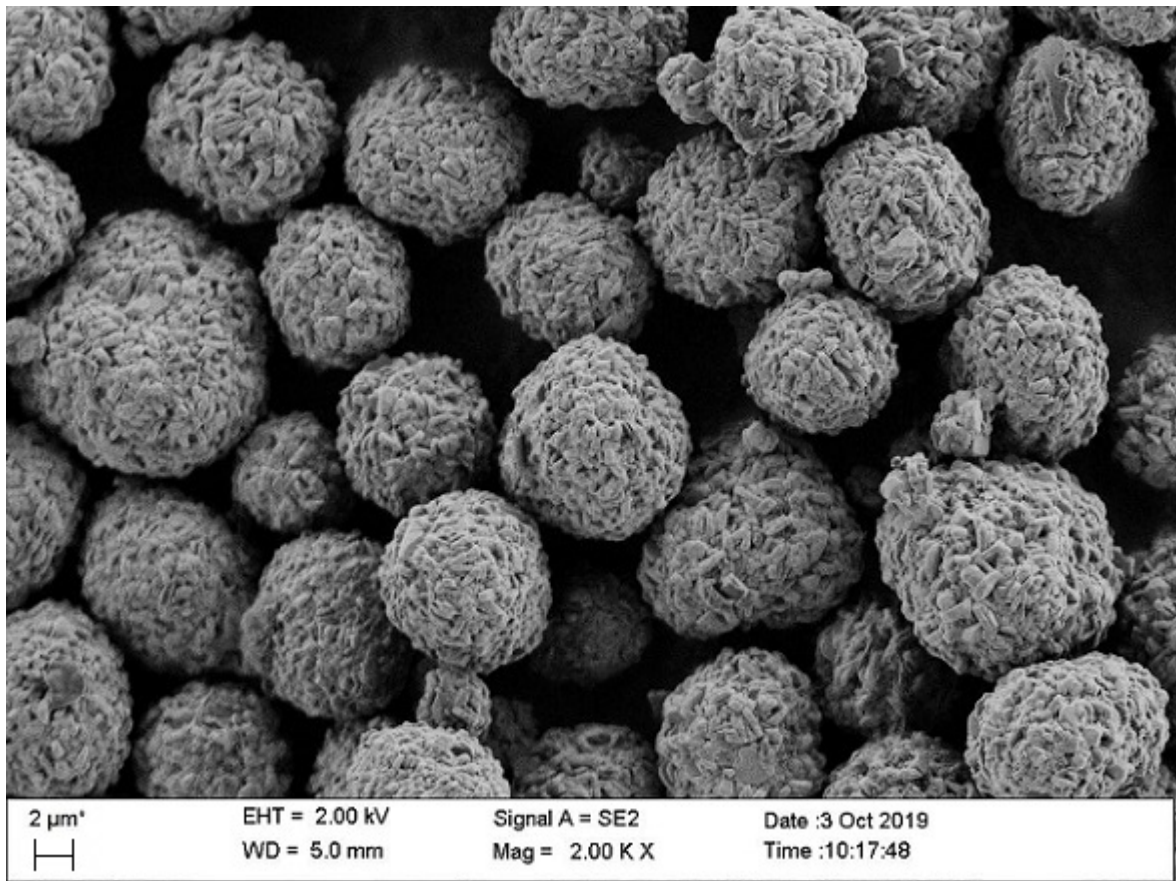


图6

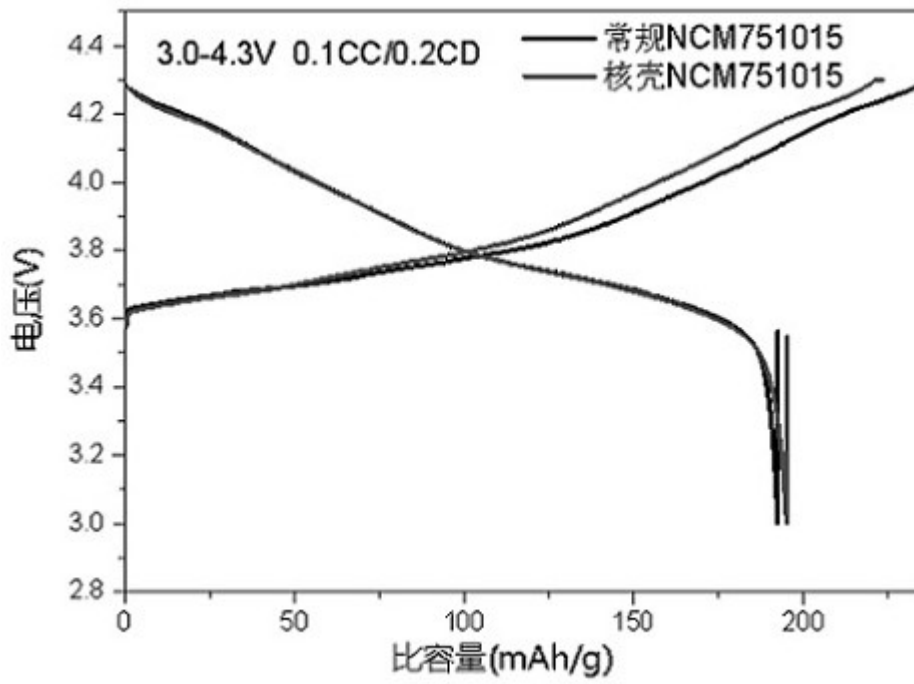


图7

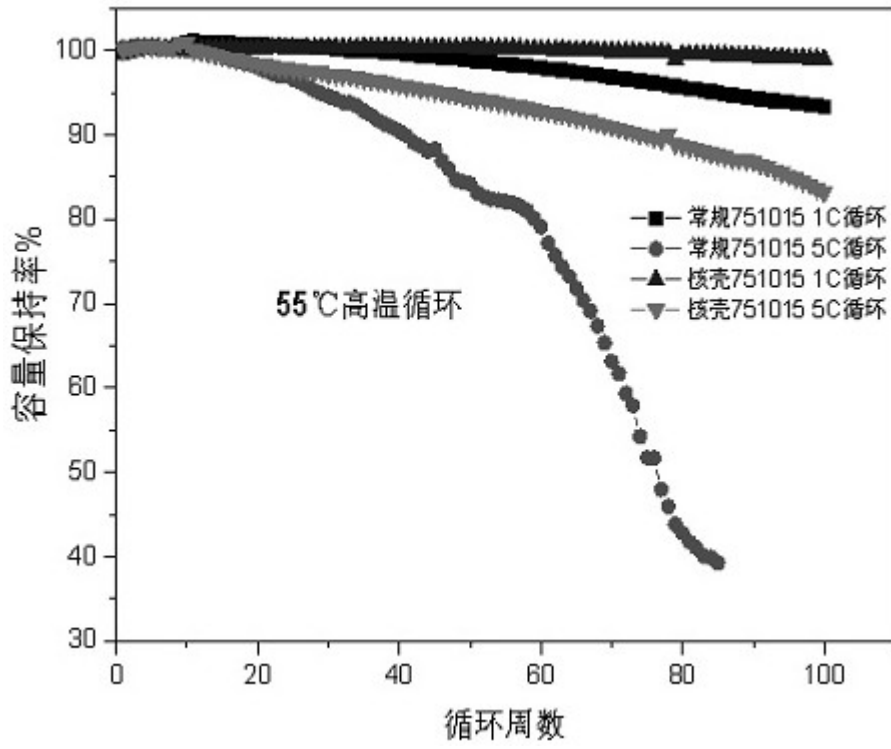


图8