

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102324514 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 18

(21) 申请号 201110280417. 4

(22) 申请日 2011. 09. 21

(71) 申请人 江西博能新材料有限公司

地址 336000 江西省宜春市经济开发区春水
路东侧

(72) 发明人 翁怀演 李金龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010. 01)

H01M 4/525 (2010. 01)

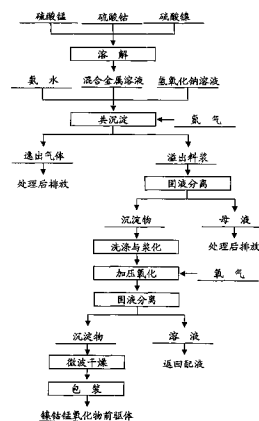
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种锂离子电池三元正极材料用前驱体的制备方法

(57) 摘要

一种锂离子电池三元正极材料用前驱体的制备方法,本发明在氨水配合和氮气保护联合作用下,用氢氧化钠溶液连续共沉淀金属混合溶液中的镍锰钴,沉淀产物经过生长和陈化后溢出,溢料浆经过滤得到新鲜的球形镍锰钴复合氢氧化物沉淀,用一定浓度的氨水溶液浆化洗涤并加入到高压反应釜中,控制温度和氧分压反应一定时间后过滤,产物经过纯水洗涤和微波干燥后得到球形且氧化程度均一的镍锰钴氧化物前驱体。本发明采用碱性加压氧化方法处理新鲜沉淀的氢氧化物沉淀,产物为复合氧化物前驱体,杂质离子夹杂少;复合氧化物前驱体具有球形形貌且粒度分布窄、氧化程度均一和振实密度高等优点。



1. 一种锂离子电池三元正极材料用前驱体的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

A 溶液配制:

用纯水配制含有硫酸镍、硫酸锰和硫酸钴的混合金属溶液,其中镍、锰和钴的摩尔比可以分别是 5 : 3 : 2、1 : 1 : 1 和 4 : 4 : 2 三种,溶液中金属离子总浓度为 1.0 ~ 2.5mol/L,用纯水配制的氢氧化钠溶液的浓度为 0.5 ~ 2.0mol/L,氨水的浓度为 0.5 ~ 1.2mol/L;

B 共沉淀:

在氮气保护作用下用碱性溶液共沉淀金属混合溶液,将上述氨水溶液、氢氧化钠溶液和金属混合溶液连续加入到合成反应釜中,控制反应体系的 pH 为 10.5 ~ 11.8,保持氮气流量为 0.8 ~ 1.5L/min、搅拌速度 600 ~ 900r/min 和温度 30 ~ 60°C,反应产物溢出后进入陈化反应釜中,控制氨含量为 0.5 ~ 0.8mol/L 的条件下陈化 30 ~ 180min,陈化后的料浆过滤,即得到新鲜的球形镍锰钴复合氢氧化物沉淀;

C 碱性加压氧化:

共沉淀过程产出的新鲜氢氧化物沉淀在碱性体系中加压氧化处理,上述得到的新鲜氢氧化物沉淀必须在 240min 内用 0.3 ~ 0.5mol/L 的氨水溶液浆化后加入到反应釜中,控制溶液体积升与新鲜氢氧化物沉淀的重量千克比 3 ~ 5 : 1、料浆体积与反应釜体积之比为 0.80 ~ 0.88,升高反应釜温度至 180 ~ 280°C 且温度稳定后通入氧气,控制氧分压为 0.5 ~ 1.2MPa 且反应 60 ~ 240min 后冷却过滤,产物用纯水洗涤后烘干;

D 微波干燥:

碱性加压氧化过程产出的复合氧化物沉淀物在微波设备中干燥,控制微波炉输出功率为 5 ~ 25kW,保持炉内气氛温度 100 ~ 120°C 干燥 30 ~ 60min,产物即为镍锰钴复合氧化物前驱体。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池三元正极材料用前驱体的制备方法,其特征在于:所述的硫酸锰、硫酸镍、硫酸钴、氢氧化钠、氨水、氮气和氧气均为工业级,纯水的电导率小于 0.055us/cm。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池三元正极材料用前驱体的制备方法,其特征在于:所述的镍锰钴复合氧化物前驱体的各项物理指标分别为,粒度 D50 为 10 ~ 13um,振实密度 $\geq 2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 和比表面积 $\leq 5.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

一种锂离子电池三元正极材料用前驱体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金和电化学领域中锂离子电池正极材料前驱体的制备过程,特别是三元正极材料用前驱体的制备方法。

背景技术

[0002] 由于锂离子电池具有高电压、高容量、低消耗、无记忆效应、体积小、内阻小、自放电少和循环次数多等卓越的性能,已经广泛的应用于众多领域。锂离子电池由正极材料、负极材料、隔膜和电解液等主要部分组成,其中正极材料是决定锂离子电池性能优劣的关键因素,也是决定锂离子电池价格的重要组成部分,已经工业化的正极材料主要有钴酸锂(LiCoO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4 或 LiMnO_2)、三元材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)和磷酸铁锂(LiFePO_4)等四种,其中,钴酸锂具有容量高、循环和倍率性能好等优点,是目前真正大批量应用于市场的正极材料,但是由于钴酸锂价格昂贵,所以,研究的重点就转向综合了各种正极材料优点的三元材料,而三元材料的合成方法对产品的形貌、粒度分布、比表面积、振实密度和电化学性能等指标影响很大。

[0003] 三元材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)的制备过程主要包括前驱体的合成、配料混合、烧结和破碎粉碎四个过程,其中,前驱体的合成过程是决定正极材料性能的关键,根据前驱体合成方法的不同,可以分为高温固相法、共沉淀法、溶胶凝胶法和喷雾干燥法等,这些方法均可以产出不含锂的前驱体,也可以产出含锂的前驱体。高温固相法则是以镍、钴和锰的氧化物、氢氧化物或碳酸盐为原料,与碳酸锂混合后在高温下烧结。共沉淀法则是用镍、钴和锰的可溶性盐类在水溶液中共沉淀出氢氧化物、碳酸盐或草酸盐复合盐等,然后与碳酸锂或氢氧化锂混合后烧结产出三元正极材料,溶胶凝胶法则是将这三种金属的可溶性盐类与有机物反应,通过水解、缩聚、干燥和烧结等过程得到三元材料。喷雾干燥法即是将镍钴锰的可溶性盐溶液在热风作用下急剧干燥得到前驱体的方法。

[0004] 目前已经获得大规模生产应用的方法是氢氧化物共沉淀法,即是镍、钴和锰的可溶性盐组成的混合金属溶液,在氨水配合下用氢氧化钠沉淀出球形氢氧化物复合沉淀物,再经过水洗和闪蒸干燥后产出合格前驱体,该方法具有球形形貌、粒度分布均匀和化学组成稳定等优点,但是仍然存在以下缺点:

[0005] (1) 合成的氢氧化物前驱体吸附性能较强,洗涤过程不能彻底将夹杂的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 等杂质离子洗涤除去,钠含量含有200ppm左右;

[0006] (2) 刚合成的氢氧化物前驱体呈土黄色,经过洗涤和闪蒸干燥后其产品的颜色有棕色、灰色或者黑色等,这是由于氧化程度不同引起的,不仅每批的化学成分各不相同,而且影响后续正极材料合成过程中工艺条件的控制,以及三元正极材料的各项性能指标;

[0007] (3) 氢氧化物前驱体中金属主要呈氢氧化物状态,不仅振实密度小($\leq 2.1\text{g}/\text{cm}^3$)和比表面积大($\geq 12\text{m}^2/\text{g}$),而且对烧结产品的pH值高且吸水性强,对锂离子电池的各项性能影响很大。

[0008] 发明内容本发明的目的是提供一种制备球形且粒度分布窄、氧化程度均一和振实

密度高的镍锰钴复合氧化物前驱体的合成方法。

[0009] 为达到上述目的本发明采用的技术方案是：在氨水配合和氮气保护联合作用下，用氢氧化钠溶液连续共沉淀金属混合溶液中的镍锰钴，沉淀产物经过生长和陈化后溢出，溢出料浆经过滤得到新鲜的球形镍锰钴复合氢氧化物沉淀，用一定浓度的氨水溶液浆化洗涤并加入到高压反应釜中，控制温度和氧分压反应一定时间后过滤，产物经过纯水洗涤和微波干燥后得到球形且氧化程度均一的镍锰钴氧化物前驱体。

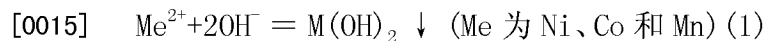
[0010] 具体的工艺过程和工艺参数如下：

[0011] 1 溶液配制

[0012] 用纯水配制含有硫酸镍、硫酸锰和硫酸钴的混合金属溶液，其中镍、锰和钴的摩尔比可以分别是 5 : 3 : 2、1 : 1 : 1 和 4 : 4 : 2 三种，溶液中金属离子总浓度为 1.0 ~ 2.5mol/L，用纯水配制的氢氧化钠溶液的浓度为 0.5 ~ 2.0mol/L，氨水的浓度为 0.5 ~ 1.2mol/L。

[0013] 2 共沉淀

[0014] 在氮气保护作用下用碱性溶液共沉淀金属混合溶液，将上述氨水溶液、氢氧化钠溶液和金属混合溶液连续加入到合成反应釜中，控制反应体系的 pH 为 10.5 ~ 11.8，保持氮气流量为 0.8 ~ 1.5L/min、搅拌速度 600 ~ 900r/min 和温度 30 ~ 60℃，反应产物溢出后进入陈化反应釜中，控制氨含量为 0.5 ~ 0.8mol/L 的条件下陈化 30 ~ 180min，陈化后的料浆过滤，即得到新鲜的球形镍锰钴复合氢氧化物沉淀，共沉淀过程发生的化学反应如下：



[0016] 3 碱性加压氧化

[0017] 共沉淀过程产出的新鲜氢氧化物沉淀在碱性体系中加压氧化处理，上述得到的新鲜氢氧化物沉淀必须在 0 ~ 240min 内用 0.3 ~ 0.5mol/L 的氨水溶液浆化后加入到反应釜中，控制溶液体积升与新鲜氢氧化物沉淀的重量千克比 3 ~ 5 : 1、料浆体积与反应釜体积之比 0.80 ~ 0.88，升高反应釜温度至 180 ~ 280℃ 且温度稳定后通入氧气，控制氧分压为 0.5 ~ 1.2MPa 且反应 60 ~ 240min 后冷却过滤，产物用纯水洗涤后烘干，碱性加压氧化过程发生的化学反应如下：



[0019] 4 微波干燥

[0020] 碱性加压氧化过程产出的复合氧化物沉淀物在微波设备中干燥，控制微波炉输出功率为 5 ~ 25kW，保持炉内气氛温度 100 ~ 120℃ 干燥 30 ~ 60min，产物即为镍锰钴复合氧化物前驱体。

[0021] 所述的硫酸锰、硫酸镍、硫酸钴、氢氧化钠、氨水、氮气和氧气均为工业级，纯水的电导率小于 0.055us/cm。

[0022] 所述的镍锰钴复合氧化物前驱体的各项物理指标分别为，粒度 D50 为 10 ~ 13um，振实密度 $\geq 2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 和比表面积 $\leq 5.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0023] 本发明与传统的三元前驱体制备方法比较，有以下优点：采用碱性加压氧化方法处理新鲜沉淀的氢氧化物沉淀，产物为复合氧化物前驱体，杂质离子夹杂少；复合氧化物前驱体具有球形形貌且粒度分布窄、氧化程度均一和振实密度高等优点；采用微波方法干燥复合氧化物沉淀，烘干速度快且能耗低；本发明产品质量稳定、过程控制简单、处理成本低。

附图说明

[0024] 图 1 : 本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

[0025] 实施例 1 :

[0026] 用电导率为 0.035us/cm 的纯水配制溶液,按照镍、锰和钴的摩尔比为 5 : 3 : 2、1 : 1 : 1 和 4 : 4 : 2 三种比例溶解工业级硫酸镍、硫酸锰和硫酸钴,控制混合溶液中金属离子总浓度为 1.40mol/L,配制氢氧化钠浓度为 2.0mol/L,氨水浓度为 0.5mol/L。

[0027] 在氮气流量为 1.2L/min 和搅拌速度 800r/min 的条件下,将上述金属混合溶液、氨水溶液和氢氧化钠溶液连续加入到合成反应釜中,控制溶液的 pH 为 10.8 和温度 50℃,产物溢出后进入陈化釜,控制氨含量为 0.5mol/L 继续搅拌 60min 后过滤,新鲜沉淀的复合氢氧化物用少量纯水洗涤,然后在 60min 内用 0.3mol/L 的氨水按液固比 4 : 1 浆化后加入到高压反应釜中,保持填充比 0.85 和搅拌速度 800r/min 的条件下开始升温,当温度达到 220℃ 且稳定 10min 后通入氧气,控制氧分压 0.8MPa 反应 2h,然后冷却至 80℃ 以下过滤,黑色沉淀物在微波设备中干燥,控制输出功率为 10kW,保证炉内气氛温度为 110℃ 干燥 35min,产物镍锰钴复合氧化物前驱体为球形且颜色均匀的黑色粉末,不同比例产品的各项物理和化学指标分别见表 1。

[0028] 表 1 镍锰钴复合氧化物前驱体的物理化学指标 /%

[0029]

No.	D ₅₀ /um	振实密度 /(g/cm ³)	比表面积 /(m ² /g)	Ni	Mn	Co	Na	水分
532	12.4	2.65	3.5	36.20	20.30	14.55	0.001	0.25
111	12.0	2.60	2.8	23.65	22.15	23.50	0.0008	0.20
442	11.8	2.50	4.2	28.38	26.60	14.32	0.001	0.20

[0030] 重复性生产结果表明,该方法制备的前驱体物理指标一致、化学组成均匀。

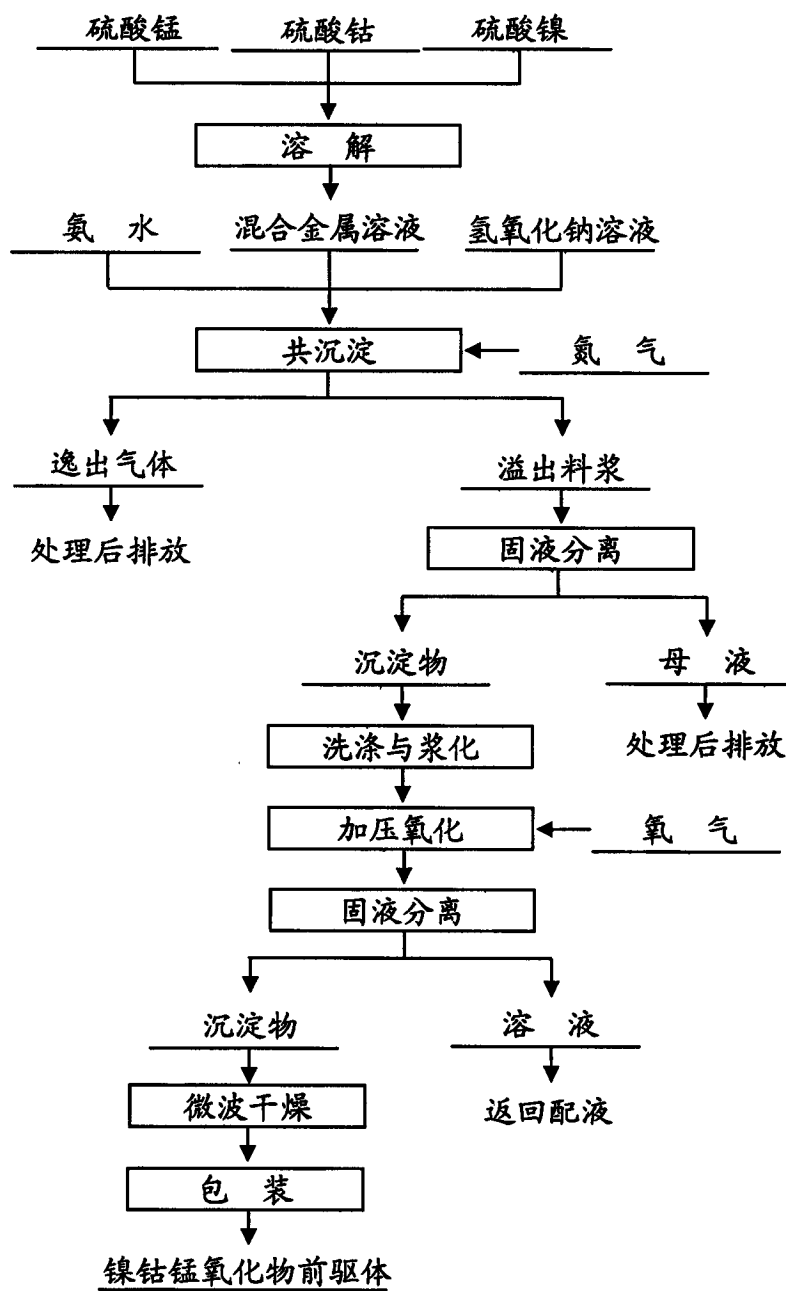


图 1