



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112133905 B

(45) 授权公告日 2021.12.17

(21) 申请号 202011014897.5

(22) 申请日 2020.09.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112133905 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(73) 专利权人 江西普瑞美新材料科技有限公司
地址 334000 江西省上饶市广信区茶亭经
济开发区发展大道9号

(72) 发明人 方小明 杨文龙 高旭光 邓睿超
林祖正 胡丹 吴云飞 谢军
蒋清林 连珍苗 叶信鑫

(74) 专利代理机构 南昌合达信知识产权代理事
务所(普通合伙) 36142
代理人 张静

(51) Int.Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

审查员 叶斯秋

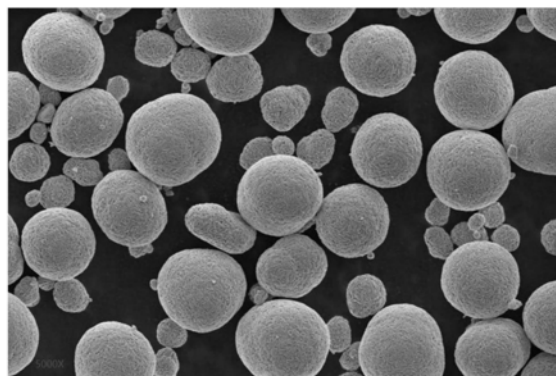
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种高镍三元前驱体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高镍三元前驱体及其制备方法,制备方法包括1)将可溶性镍盐、钴盐及锰盐按 $Ni_{x+a}Co_yMn_z$ 摩尔比例进行溶解混合;2)在通入氮气保护及搅拌开启条件下,向反应釜中加入镍钴锰混合盐溶液、沉淀剂及络合剂进行共沉淀反应,并通过控制络合剂及沉淀剂流量调节反应过程中的氨浓度和pH值;实时检测浆料的粒度,粒度达到目标后,搅拌陈化;3)转入洗涤机,将浆料过滤并用纯水洗涤后,加入酸浸泡;通过控制酸的浓度及酸浸时间,控制浸出外层 Ni^{2+} 的含量;后进行碱洗、水洗,然后干燥制得。本发明可以将三元前驱体快速处理成核壳结构,操作简单方便,可适用于连续生产,提高效率,且颗粒核壳效果一致性好。



1. 一种高镍三元前驱体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将可溶性镍盐、钴盐及锰盐按 $Ni_{x+a}Co_yMn_z$ 摩尔比例进行溶解混合,其中 $0.6 \leq x \leq 0.95, 0 \leq a \leq 0.2, x+y+z+a=1$,其中,总金属摩尔浓度控制在 $1.5-2.0\text{mol/L}$;

(2) 在通入氮气保护及搅拌开启条件下,向反应釜中加入镍钴锰混合盐溶液、沉淀剂溶液及络合剂溶液,进行共沉淀反应,反应釜内温度控制在 $40-70^\circ\text{C}$,并通过控制络合剂溶液及沉淀剂溶液流量调节反应过程中的氨浓度为 $5-15\text{g/L}$,pH值为 $10-13$;实时检测反应釜内浆料的粒度,待中位粒度稳定在 $5-15\mu\text{m}$ 时,搅拌陈化;

(3) 陈化完成后,转入洗涤机,将浆料过滤并用纯水洗涤后,加入 $0.5-6.0\text{mol/L}$ 的酸,浸泡 $0.5-5\text{h}$,过程中适当搅拌;通过控制酸的浓度及酸浸时间,控制浸出外层 Ni^{2+} 的含量;浸泡完成后进行碱洗、水洗,然后干燥,得到内核富镍、外壳低镍高锰的高镍三元前驱体材料。

2. 根据权利要求1所述的高镍三元前驱体的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述沉淀剂溶液为氢氧化钠溶液,浓度为 $6-10\text{mol/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述的高镍三元前驱体的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述络合剂溶液为氨水,浓度为 $15-25\text{g/L}$ 。

4. 根据权利要求1所述的高镍三元前驱体的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述酸为盐酸、硫酸及硝酸中的一种或多种,浓度为 $0.5-6.0\text{mol/L}$ 。

5. 根据权利要求1所述的高镍三元前驱体的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,通过控制酸的浓度及酸浸时间,控制浸出外层 Ni^{2+} 的含量,如下表:

酸浓度(mol/L)	酸浸时间(min)	元素摩尔比例%		
		Ni	Co	Mn
2.0	30	81.90	11.49	6.61
2.0	60	80.48	11.51	8.01
2.0	120	78.8	11.47	9.73

6. 一种长高镍三元前驱体,其特征在于,其是由权利要求1-5任一所述的制备方法制备得到的。

7. 根据权利要求6所述的高镍三元前驱体,其特征在于,制得的高镍三元前驱体的元素摩尔比例为 $Ni_xCo_{y+m}Mn_{z+n}$,其中 $0.6 \leq x \leq 0.95, 0 \leq a \leq 0.2, x+y+z+m+n=1, m+n=a$ 。

一种高镍三元前驱体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料领域,具体涉及一种高镍三元前驱体及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池正极材料中,镍钴锰三元材料由于Ni、Co、Mn三种元素的协同效应,具有能量密度高、放电比容量高、无记忆效应及成本较低等优点,被认为是最具发展前景的正极材料。高镍三元前驱体材料是高镍三元正极材料的重要原料,对正极材料的性能有至关重要的影响。目前由于新能源汽车对高续航里程的追求,对动力电池也提出了更高容量的要求。目前主要通过提高锂离子动力电池正极材料中镍元素的含量,发展高镍三元材料来满足高容量的需求。但镍含量越高,越不稳定,越容易发生阳离子混排,从而导致材料循环性变低,稳定性变差。

[0003] 为了解决高镍三元材料循环性低及稳定性较差的问题,目前现有技术主要对前驱体采用核壳结构设计,分步合成内核富镍外壳低镍的前驱体材料,从而降低正极材料外层镍元素的含量,提高稳定性。

[0004] 例如申请号为201911128216.5的中国发明专利申请文献公开了一种高镍浓度梯度型锂电三元前驱体及其制备方法和用途,主要是通过配制两种不同 Ni^{2+} 摩尔浓度的硫酸盐混合溶液,先后使用 Ni^{2+} 摩尔浓度高和低的硫酸盐混合溶液来分别制备前驱体材料的内核和外壳。

[0005] 此技术方案虽然能达到一定核壳效果,但是合成过程需要配制并更换使用两种不同 Ni^{2+} 摩尔浓度的混合盐溶液,增加设备成本,工艺切换复杂,不可连续生产,而且使用两种硫酸盐混合溶液分步合成,难以保证所有颗粒都为核壳结构,前驱体颗粒一致性较差,并且材料整体镍元素含量有所降低,对容量产生不利影响。

发明内容

[0006] 有鉴于此,为解决上述技术问题,本发明的目的在于提出一种高镍三元前驱体及其制备方法,本发明的技术方案可以将三元前驱体快速处理成核壳结构,操作简单方便,可适用于连续生产,提高效率,且颗粒核壳效果一致性好,可以显著提高高镍三元前驱体材料的循环性能和稳定性能。

[0007] 所采用的技术方案为:

[0008] 本发明的一种高镍三元前驱体的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 将可溶性镍盐、钴盐及锰盐按 $\text{Ni}_{x+a}\text{Co}_y\text{Mn}_z$ 摩尔比例进行溶解混合,其中 $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0 \leq a \leq 0.2$, $x+y+z+a=1$,其中,总金属摩尔浓度控制在 $1.5-2.0\text{mol/L}$;

[0010] (2) 在通入氮气保护及搅拌开启条件下,向反应釜中加入镍钴锰混合盐溶液、沉淀剂溶液及络合剂溶液,进行共沉淀反应,反应釜内温度控制在 $40-70^\circ\text{C}$,并通过控制络合剂溶液及沉淀剂溶液流量调节反应过程中的氨浓度为 $5-15\text{g/L}$, pH值为 $10-13$;实时检测反应

釜内浆料的粒度,待中位粒度稳定在5-15 μm 时,搅拌陈化;

[0011] (3)陈化完成后,转入洗涤机,将浆料过滤并用纯水洗涤后,加入 0.5-6.0mol/L的酸,浸泡0.5-5h,过程中适当搅拌;通过控制酸的浓度及酸浸时间,控制浸出外层 Ni^{2+} 的含量;浸泡完成后进行碱洗、水洗,然后干燥,得到内核富镍、外壳低镍高锰的高镍三元前驱体材料。

[0012] 优选地,步骤(2)中,所述沉淀剂溶液为氢氧化钠溶液,浓度为6-10mol/L。

[0013] 优选地,步骤(2)中,所述络合剂溶液为氨水,浓度为15-25g/L。

[0014] 优选地,步骤(3)中,所述酸为盐酸、硫酸及硝酸中的一种或多种,浓度为0.5-6.0mol/L。

[0015] 优选地,步骤(3)中,通过控制酸的浓度及酸浸时间,控制浸出外层 Ni^{2+} 的含量,如下表1:

[0016] 表1

酸浓度(mol/L)	酸浸时间(min)	元素摩尔比例%		
		Ni	Co	Mn
0	0	82.50	11.50	6.00
2.0	15	82.20	11.50	6.30
2.0	30	81.90	11.49	6.61
2.0	60	80.48	11.51	8.01
2.0	120	78.8	11.47	9.73

[0019] 本发明的一种高镍三元前驱体,其是由上述方案任一所述的制备方法制备得到的。

[0020] 进一步地,制得的高镍三元前驱体的元素摩尔比例为 $\text{Ni}_x\text{Co}_{y+m}\text{Mn}_{z+n}$,其中 $0.6 \leq x \leq 0.95, 0 \leq a \leq 0.2, x+y+z+m+n=1, m+n=a$ 。

[0021] 本发明的有益效果在于:

[0022] 本发明先配制 Ni^{2+} 含量高于目标的混合盐溶液,合成高镍三元前驱体,然后通过在后处理洗涤阶段使用酸浸选择性浸出前驱体材料外层中的 Ni^{2+} ,达到内核富镍,外壳低镍的效果, Ni^{2+} 浸出的量使得材料整体镍元素含量刚好降到目标值,从而不影响材料的容量又能提高循环性能和稳定性。本发明技术方案酸浸步骤穿插在前驱体洗涤阶段,操作简单方便,可适用于连续生产,提高效率,且颗粒核壳效果一致性好,可以显著提高高镍三元前驱体材料的循环性能和稳定性。

附图说明

[0023] 下面对附图进行简要的说明:

[0024] 图1为实施例1制备的高镍三元前驱体的电镜扫描图。

具体实施方式

[0025] 下面通过具体的实施例对本发明进行详细说明,但这些例举性实施方式的用途和

目的仅用来例举本发明,并非对本发明的实际保护范围构成任何形式的任何限定,更非将本发明的保护范围局限于此。

[0026] 实施例1

[0027] 一种高镍三元前驱体的制备方法,包括如下步骤:

[0028] S1、将镍钴锰前驱体的原料镍源、钴源及锰源按固定比例 $\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.04}$ 溶解,其中溶液的总金属摩尔浓度控制在 2mol/L ;

[0029] S2、将混合盐溶液、氢氧化钠溶液以及氨水溶液通过计量系统均匀打入反应釜进行湿法共沉淀,反应釜温度控制在 60°C ,此过程中持续通入氮气进行保护。反应过程中通过调节氢氧化钠及氨水的流量控制反应体系的pH为11.2,氨水浓度控制在 10g/L ,当反应釜中浆液中位粒度稳定在 $9.5\text{-}10.5\mu\text{m}$ 时,开始收集物料,经陈化后转移至洗涤机进行洗涤;

[0030] S3、浆料转移至洗涤机后,首先进行过滤,然后纯水洗涤一次。洗涤后加入 2mol/L 浓度的盐酸,没过滤饼,过程中适当进行搅拌,将滤饼打散。浸泡1h后,过滤。然后再进行碱水洗,最后进行烘干、筛分,得到内核富镍、外壳低镍高锰的高镍三元前驱体材料,其元素比例为 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.06}$ 。参见图1所示的高镍三元前驱体的电镜扫描图(5000x)。烧结成正极材料后,测试电化学性能,50次循环后容量保持率为97%,参见表2。

[0031] 对比例1

[0032] 一种高镍三元前驱体的制备方法,包括如下步骤:

[0033] S1、将镍钴锰前驱体的原料镍源、钴源及锰源按固定比例 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.06}$ 溶解,其中溶液的总金属摩尔浓度控制在 2mol/L ;

[0034] S2、将混合盐溶液、氢氧化钠溶液以及氨水溶液通过计量系统均匀打入反应釜进行湿法共沉淀,反应釜温度控制在 60°C ,此过程中持续通入氮气进行保护。反应过程中通过调节氢氧化钠及氨水的流量控制反应体系的pH为11.2,氨水浓度控制在 10g/L ,当反应釜中浆液中位粒度稳定在 $9.5\text{-}10.5\mu\text{m}$ 时,开始收集物料,经陈化后转移至洗涤机进行洗涤;

[0035] S3、浆料转移至洗涤机后,首先进行过滤,然后再进行碱水洗,最后进行烘干、筛分,得到三元前驱体材料,其元素比例为 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.06}$ 。烧结成正极材料后,测试电化学性能,50次循环后容量保持率为82%,参见表2:

[0036] 表2

[0037]	元素摩尔比例%			50次循环后容量保持率
	Ni	Co	Mn	
[0038] 实施例	82	12	6	97%
对比例	82	12	6	82%

[0039] 上文所列出一系列的详细说明仅仅是针对本发明的可行性实施例的具体说明,它们并非用以限制本发明的保护范围,凡未脱离本发明技艺精神所作的等效实施例或变更均应包含在本发明的保护范围之内。

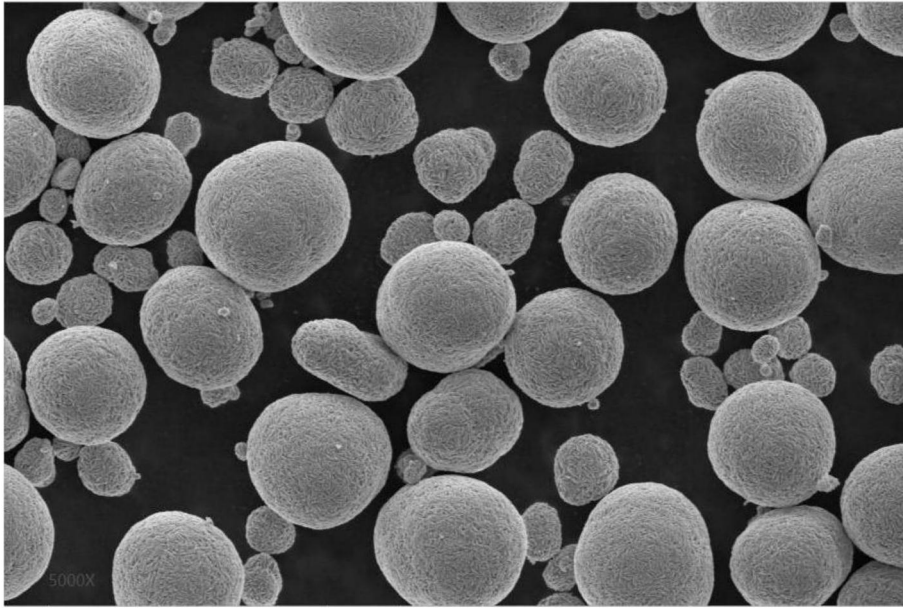


图1