



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115626667 A

(43) 申请公布日 2023.01.20

(21) 申请号 202211320246.8

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.10.26

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 荆门市格林美新材料有限公司

地址 448124 湖北省荆门市荆门高新区·掇刀区迎春大道3号

申请人 格林美股份有限公司

(72) 发明人 张坤 贾冬鸣 李聪 许开华

薛晓斐 李雪倩

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 赵颖

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

C01F 17/235 (2020.01)

C01F 17/10 (2020.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种改性四元前驱体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种改性四元前驱体及其制备方法和应用,所述制备方法包括以下步骤:(1)将镍源、钴源、锰源和铝源与溶剂混合得到四元溶液,将所述四元溶液与碱液和氨水并流加入底液进行一步反应,得到半步前驱体溶液;(2)将铈源溶液和碱液并流加入步骤(1)制得的半步前驱体溶液,进行二步反应,得到所述改性四元前驱体,本发明在前驱体合成阶段在四元前驱体表面包覆氢氧化铈可以稳定材料的同时提高材料的导电性,在烧结制备正极材料的过程中,氢氧化铈能够使其原位生成CeO<sub>2</sub>,并减少烧结次数。

1. 一种改性四元前驱体的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 将镍源、钴源、锰源和铝源与溶剂混合得到四元溶液,将所述四元溶液与碱液和氨水并流加入底液进行一步反应,得到半步前驱体溶液;

(2) 将铈源溶液和碱液并流加入步骤(1)制得的半步前驱体溶液,进行二步反应,得到所述改性四元前驱体。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述镍源包括硝酸镍、硫酸镍、氯化镍中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述钴源包括硝酸钴、硫酸钴、氯化钴中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述锰源包括硝酸锰、硫酸锰、氯化锰中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述铝源包括硝酸铝和/或硫酸铝;

优选地,所述镍源、钴源、锰源和铝源的摩尔比为 $x:y:z:(1-x-y-z)$ ,其中, $x$ 为 $0.80\sim 0.99$ , $y$ 为 $0.01\sim 0.20$ , $z$ 为 $0.01\sim 0.20$ 。

3. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述碱液的摩尔浓度为 $1.5\sim 3\text{mol/L}$ ;

优选地,所述碱液包括氢氧化钠溶液;

优选地,所述氨水的摩尔浓度为 $1.5\sim 3\text{mol/L}$ 。

4. 如权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述一步反应的pH为 $9\sim 11.8$ ;

优选地,所述一步反应的时间为 $50\sim 100\text{h}$ ;

优选地,所述一步反应的温度为 $40\sim 60^\circ\text{C}$ ;

优选地,所述一步反应的同时进行搅拌;

优选地,所述搅拌的速度为 $200\sim 400\text{rpm}$ 。

5. 如权利要求1-4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述铈源溶液的溶质包括硝酸铈和/或硫酸铈;

优选地,所述铈源的摩尔浓度为 $0.05\sim 0.15\text{mol/L}$ 。

6. 如权利要求1-5任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述二步反应的pH为 $9.5\sim 10.5$ ;

优选地,所述二步反应的时间为 $1\sim 3\text{h}$ 。

7. 一种改性四元前驱体,其特征在于,所述改性四元前驱体通过如权利要求1-6任一项所述方法制得,所述改性四元前驱体包括内核和设置于所述内核表面的氢氧化铈包覆层,所述内核的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_{(1-x-y-z)}(\text{OH})_2$ ,其中, $x$ 为 $0.80\sim 0.99$ , $y$ 为 $0.01\sim 0.20$ , $z$ 为 $0.01\sim 0.20$ ;

优选地,所述内核和氢氧化铈包覆层的质量比为 $100:(0.5\sim 3.2)$ 。

8. 一种改性四元正极材料,其特征在于,其特征在于,所述改性四元正极材料由如权利要求7所述的改性四元前驱体与锂源混合烧结得到;

优选地,所述烧结包括一步烧结和二步烧结;

优选地,所述一步烧结的温度为 $300\sim 500^\circ\text{C}$ ;

优选地,所述一步烧结的时间为 $3\sim 5\text{h}$ ;

优选地,所述二步烧结的温度为 $700\sim 900^\circ\text{C}$ ;

优选地,所述第二步烧结的时间为10~20h。

9. 一种正极极片,其特征在于,所述正极极片包含如权利要求8所述的改性四元正极材料。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含如权利要求9所述的正极极片。

## 一种改性四元前驱体及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种改性四元前驱体及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 目前,在动力电池领域,三元层状氧化物正极是高续航材料的代表,但是三元材料的容量距离理论容量还有较大差距,而提高工作电压就是一种能够有效提高容量的办法。

[0003] 但是,正极材料在高的工作电压下通常表现出较差表面稳定性,从而导致电化学性能下降。

[0004] CN113363438A公开一种含有La、Ce共掺杂的NCMA四元前驱体制备方法,包括:1)将可溶性镍盐、钴盐、锰盐配置成总的金属离子浓度为1.5mol/L-2.0mol/L的溶液A;2)向混合液A中加入镧盐和铈盐溶液混合均匀,得到溶液B;3)将偏铝酸钠溶液以预设速率加入到氢氧化钠溶液,得到溶液C;4)将溶液B、氢氧化钠溶液、氨水溶液加入反应釜进行共沉淀反应;5)结晶颗粒大小D50长至6 $\mu$ m时,向反应釜中通入溶液C继续反应;6)待溢出产物的粒度D50长至10 $\pm$ 1 $\mu$ m后停止反应,将溢流浆料进行陈化、洗涤、干燥、除铁得到镍钴锰铝前驱体。

[0005] CN109755539A公开了一种利用三元锂离子电池正极废料制作铝掺杂镍钴锰三元前驱体的方法,该方法包括如下步骤:将锂电池正极片废料破碎、焙烧,得到三元正极材料和铝箔,加入酸和还原剂反应浸出,使用磷酸三丁酯对浸出液进行选择性萃取分离锂,得到镍钴锰铝溶液;配入相应的镍源、钴源、锰源,调整镍钴锰铝的配比,得到配合MS溶液;将MS溶液与氨水、碱金属氢氧化物混合,反应后得到铝掺杂三元前驱体。

[0006] 上述方案制得前驱体存在有稳定性差,且颗粒内部元素分布不均一的问题,影响其电化学性能。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种改性四元前驱体及其制备方法和应用,本发明在前驱体合成阶段在四元前驱体表面包覆氢氧化铈可以稳定材料的同时提高材料的导电性,在烧结制备正极材料的过程中,氢氧化铈能够使其原位生成CeO<sub>2</sub>,并减少烧结次数。

[0008] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供了一种改性四元前驱体的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

[0010] (1)将镍源、钴源、锰源和铝源与溶剂混合得到四元溶液,将所述四元溶液与碱液和氨水并流加入底液进行一步反应,得到半步前驱体溶液;

[0011] (2)将铈源溶液和碱液并流加入步骤(1)制得的半步前驱体溶液,进行二步反应,得到所述改性四元前驱体。

[0012] 本发明在前驱体合成阶段在前驱体表面均匀包覆一层氢氧化铈,氢氧化铈中的Ce离子能够稳定层状氧化物正极的表层结构,在制备正极材料的过程中,氢氧化铈烧结得到

的 $\text{CeO}_2$ 也是一种离子导体,更有利于层状氧化物正极在高电压下释放容量。

[0013] 优选地,步骤(1)所述镍源包括硝酸镍、硫酸镍、氯化镍中的任意一种或至少两种的组合。

[0014] 优选地,所述钴源包括硝酸钴、硫酸钴、氯化钴中的任意一种或至少两种的组合。

[0015] 优选地,所述锰源包括硝酸锰、硫酸锰、氯化锰中的任意一种或至少两种的组合。

[0016] 优选地,所述铝源包括硝酸铝和/或硫酸铝。

[0017] 优选地,所述镍源、钴源、锰源和铝源的摩尔比为 $x:y:z:(1-x-y-z)$ ,其中, $x$ 为0.80~0.99, $y$ 为0.01~0.20, $z$ 为0.01~0.20。

[0018] 优选地,步骤(1)所述碱液的摩尔浓度为1.5~3mol/L,例如:1.5mol/L、1.8mol/L、2mol/L、2.5mol/L或3mol/L。

[0019] 优选地,所述碱液包括氢氧化钠溶液。

[0020] 优选地,所述氨水的摩尔浓度为1.5~3mol/L,例如:1.5mol/L、1.8mol/L、2mol/L、2.5mol/L或3mol/L。

[0021] 优选地,步骤(1)所述一步反应的pH为9~11.8,例如:9、9.5、10、11或11.8等。

[0022] 优选地,所述一步反应的时间为50~100h,例如:50h、60h、70h、80h、90h或100h等。

[0023] 优选地,所述一步反应的温度为40~60℃,例如:40℃、45℃、50℃、55℃或60℃等。

[0024] 优选地,所述一步反应的同时进行搅拌。

[0025] 优选地,所述搅拌的速度为200~400rpm,例如:200rpm、250rpm、300rpm、350rpm或400rpm等。

[0026] 优选地,步骤(2)所述铈源溶液的溶质包括硝酸铈和/或硫酸铈。

[0027] 优选地,所述铈源的摩尔浓度为0.05~0.15mol/L,例如:0.05mol/L、0.08mol/L、0.1mol/L、0.12mol/L或0.15mol/L等。

[0028] 优选地,步骤(2)所述二步反应的pH为9.5~10.5,例如:9.5、9.8、10、10.2或0.5等。

[0029] 优选地,所述二步反应的时间为1~3h,例如:1h、1.5h、2h、2.5h或3h等。

[0030] 第二方面,本发明提供了一种改性四元前驱体,所述改性四元前驱体通过如第一方面所述方法制得,所述改性四元前驱体包括内核和设置于所述内核表面的氢氧化铈包覆层,所述内核的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_{(1-x-y-z)}(\text{OH})_2$ ,其中, $x$ 为0.80~0.99, $y$ 为0.01~0.20, $z$ 为0.01~0.20。

[0031] 优选地,所述内核和氢氧化铈包覆层的质量比为100:(0.5~3.2),例如:100:0.5、100:0.8、100:1、100:2或100:3.2等。

[0032] 第三方面,本发明提供了一种改性四元正极材料,所述改性四元正极材料由如第二方面所述的改性四元前驱体与锂源混合烧结得到。

[0033] 优选地,所述烧结包括一步烧结和第二步烧结。

[0034] 优选地,所述一步烧结的温度为300~500℃,例如:300℃、350℃、400℃、450℃或500℃等。

[0035] 优选地,所述一步烧结的时间为3~5h,例如:3h、3.5h、4h、4.5h或5h等。

[0036] 优选地,所述第二步烧结的温度为700~900℃,例如:700℃、750℃、800℃、850℃或900℃等。

[0037] 优选地,所述二步烧结的时间为10~20h,例如:10h、12h、15h、18h或20h等。

[0038] 第四方面,本发明提供了一种正极极片,所述正极极片包含如第三方面所述的改性四元正极材料。

[0039] 第五方面,本发明提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池包含如第四方面所述的正极极片。

[0040] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0041] (1) 本发明在前驱体合成阶段在四元前驱体表面包覆氢氧化铈可以稳定材料的同时提高材料的导电性,在烧结制备正极材料的过程中,氢氧化铈能够使其原位生成 $CeO_2$ ,并减少烧结次数。

[0042] (2) 本发明所述改性四元正极材料制得的电池,在2.8-4.4V、0.1C下放电比容量可达206.36mAh/g以上,1C循环50圈后容量保持率可达90.89%以上,说明本发明获得的改性四元正极具有较好的放电比容量和较好的循环稳定性。

### 具体实施方式

[0043] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

#### [0044] 实施例1

[0045] 本实施例提供了一种改性四元前驱体,所述改性四元前驱体的制备方法如下:

[0046] (1) 按化学计量比Ni:Co:Mn:Al=0.86:0.06:0.06:0.02称取硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝,配置成四元溶液,反应釜中加入底液通入 $N_2$ ,升温至50℃,将四元溶液、氢氧化钠溶液、氨水溶液并流加入反应釜中并持续搅拌,维持反应体系pH为10.5,反应80h,得到结构式为 $Ni_{0.86}Co_{0.06}Mn_{0.06}Al_{0.02}(OH)_2$ 的类球形半前驱体,其中所述氢氧化钠溶液、氨水溶液浓度均为2mol/L;所述搅拌转速为250rpm;

[0047] (2) 调节反应体系pH为10,将硝酸铈溶液、氢氧化钠溶液并流加入反应釜中并持续搅拌,维持反应体系pH为10,反应3h得到 $Ce(OH)_4$ 包覆的 $Ni_{0.86}Co_{0.06}Mn_{0.06}Al_{0.02}(OH)_2$ 的改性四元前驱体;其中所述氢氧化钠溶液浓度为2mol/L;所述硝酸铈溶液的浓度为0.1mol/L;所述 $Ce(OH)_4$ 与 $Ni_{0.86}Co_{0.06}Mn_{0.06}Al_{0.02}(OH)_2$ 的质量比为0.53:100;所述搅拌转速为220rpm。

#### [0048] 实施例2

[0049] 本实施例提供了一种改性四元前驱体,所述改性四元前驱体的制备方法如下:

[0050] (1) 按化学计量比Ni:Co:Mn:Al=0.8:0.08:0.08:0.04称取硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝,配置成四元溶液,反应釜中加入底液通入 $N_2$ ,升温至50℃,将四元溶液、氢氧化钠溶液、氨水溶液并流加入反应釜中并持续搅拌,维持反应体系pH为10.6,反应90h,得到结构式为 $Ni_{0.8}Co_{0.08}Mn_{0.08}Al_{0.04}(OH)_2$ 的类球形半前驱体,其中所述氢氧化钠溶液、氨水溶液浓度均为2.2mol/L;所述搅拌转速为250rpm;

[0051] (2) 调节反应体系pH为9.8,将硝酸铈溶液、氢氧化钠溶液并流加入反应釜中并持续搅拌,维持反应体系pH为9.8,反应3h得到 $Ce(OH)_4$ 包覆的 $Ni_{0.8}Co_{0.08}Mn_{0.08}Al_{0.04}(OH)_2$ 的改性四元前驱体;其中所述氢氧化钠溶液浓度为2mol/L;所述硝酸铈溶液的浓度为0.12mol/L;所述 $Ce(OH)_4$ 与 $Ni_{0.8}Co_{0.08}Mn_{0.08}Al_{0.04}(OH)_2$ 的质量比为0.64:100;所述搅拌转速为220rpm。

#### [0052] 实施例3

[0053] 本实施例与实施例1区别仅在于,步骤(2) 第二步反应的pH为9,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0054] 实施例4

[0055] 本实施例与实施例1区别仅在于,步骤(2) 第二步反应的pH为11,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0056] 实施例5

[0057] 本实施例与实施例1区别仅在于,步骤(2) 所述硝酸铈的摩尔浓度为0.03mol/L,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0058] 实施例6

[0059] 本实施例与实施例1区别仅在于,步骤(2) 所述硝酸铈的摩尔浓度为0.2mol/L,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0060] 实施例7

[0061] 本实施例与实施例1区别仅在于,调整硝酸铈的摩尔浓度和反应时间,制得前驱体中 $Ce(OH)_4$ 与 $Ni_{0.86}Co_{0.06}Mn_{0.06}Al_{0.02}(OH)_2$ 的质量比为0.4:100,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0062] 实施例8

[0063] 本实施例与实施例1区别仅在于,调整硝酸铈的摩尔浓度和反应时间,制得前驱体中 $Ce(OH)_4$ 与 $Ni_{0.86}Co_{0.06}Mn_{0.06}Al_{0.02}(OH)_2$ 的质量比为3.5:100,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0064] 对比例1

[0065] 本对比例采用常规的固相混合制备改性四元前驱体。

[0066] 对比例2

[0067] 本对比例与实施例1区别仅在于,不加入铈源,其他条件与参数与实施例1完全相同。

[0068] 性能测试:

[0069] 取实施例1-8和对比例1-2得到的改性四元前驱体经洗涤、干燥、过筛、除铁后,与氢氧化锂按照摩尔比为1:1.2混合后在400℃保温4h后,升温至800℃保温15h,获得 $CeO_2$ 包覆的镍钴锰铝四元正极材料,将正极材料、聚偏氟乙烯、乙炔黑按照质量比80:10:10混合,加入NMP(N-甲基吡咯烷酮),搅拌制成浆料涂布于铝箔上,烘干后做成正极,以锂片为负极,组装成CR2025扣式电池,并在2.8-4.4V对其进行电化学性能检测,测试结果如表1所示:

[0070] 表1

[0071]

	0.1C下放电比容量 (mAh/g)	1C循环50圈后容量保持率 (%)
实施例1	208.23	91.23
实施例2	206.36	92.41
实施例3	207.56	90.89
实施例4	198.48	81.59
实施例5	199.69	85.63
实施例6	204.53	88.66
实施例7	199.32	82.44

实施例8	199.21	90.69
对比例1	197.87	78.65
对比例2	197.43	54.36

[0072] 由表1可以看出,由实施例1-2可得,本发明所述改性四元正极材料制得的电池,在2.8-4.4V、0.1C下放电比容量可达206.36mAh/g以上,1C循环50圈后容量保持率可达90.89%以上。

[0073] 由实施例1和实施例3-4对比可得,本发明所述改性四元前驱体的制备过程中,加入铈源后的pH会影响制得前驱体的性能,将pH控制在9.5~10.5,制得前驱体的性能较好,若pH过大,易使反应速度过快,不能均匀沉淀;若pH过小,反应速度过慢,会延长反应时间,降低效率。

[0074] 由实施例1和实施例5-6对比可得,本发明所述改性四元前驱体的制备过程中,加入铈源的摩尔浓度会影响制得前驱体的性能,将铈源的摩尔浓度控制在0.05~0.15mol/L,制得前驱体的性能较好,若铈源的摩尔浓度过高,易使氢氧化铈不在前驱体上形核包覆;若铈源的摩尔浓度过低,易使反应速度过慢或氢氧化铈包覆不全。

[0075] 由实施例1和实施例7-8对比可得,本发明所述改性四元前驱体中内核和氢氧化铈的质量比会影响其性能,将内核和氢氧化铈的质量比的质量比控制在100:(0.5~3.2),所述改性四元前驱体的性能较好,若氢氧化铈的质量占比过大,会使电化学性能降低,若氢氧化铈的质量占比过小,会使包覆效果不佳。

[0076] 由实施例1和对比例1对比可得,本发明制得改性四元前驱体包覆均匀且明显可以提高其循环性能,稳定性较高。

[0077] 由实施例1和对比例2对比可得,本发明在前驱体合成阶段在四元前驱体表面包覆氢氧化铈可以稳定材料的同时提高材料的导电性,在烧结制备正极材料的过程中,氢氧化铈能够使其原位生成 $CeO_2$ ,并减少烧结次数。

[0078] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。