



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112366309 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(21) 申请号 202011324350.5

(22) 申请日 2020.11.23

(71) 申请人 中伟新材料股份有限公司

地址 554300 贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1号干道交汇处

(72) 发明人 杨长军 曹蔚 欧宁

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) 11463

代理人 黄燕

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

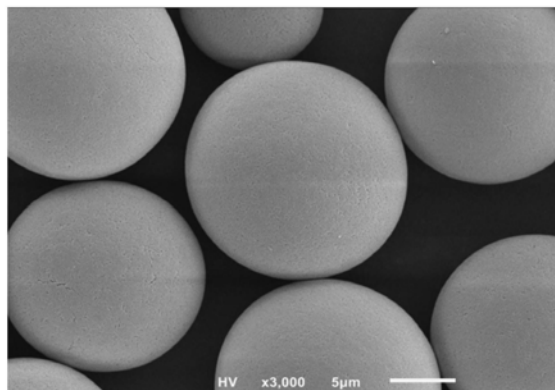
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

掺镁镍钴二元前驱体及其制备方法、锂离子电池正极材料和锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供一种掺镁镍钴二元前驱体及其制备方法、锂离子电池正极材料和锂离子电池。掺镁镍钴二元前驱体,包括内核和包覆所述内核的壳层,所述内核包括氢氧化镍和/或氢氧化钴,所述壳层包括镍钴镁氢氧化物复合物。掺镁镍钴二元前驱体的制备方法包括:将包括氢氧化镍、氢氧化钴、镁盐、碱性物质、络合剂和水在内的原料混合,进行第一反应得到所述掺镁镍钴二元前驱体。锂离子电池正极材料,其原料包括掺镁镍钴二元前驱体。锂离子电池,其原料包括所述的锂离子电池正极材料。本申请提供的掺镁镍钴二元前驱体,在提高正极材料的比容量同时使结构更加稳定,获得更好的热稳定性及更优异的循环性能。



1. 一种掺镁镍钴二元前驱体,其特征在于,包括内核和包覆所述内核的壳层,所述内核包括氢氧化镍和/或氢氧化钴,所述壳层包括镍钴镁氢氧化物复合物。

2. 根据权利要求1所述的掺镁镍钴二元前驱体,其特征在于,其化学式为 $Ni_xCo_yMg_{1-x-y}(OH)_2$, $0.8 \leq x < 1$;

优选地,所述掺镁镍钴二元前驱体中Mg元素的含量为0.01wt%-1wt%。

3. 根据权利要求1所述的掺镁镍钴二元前驱体,其特征在于,所述掺镁镍钴二元前驱体的中位粒径D50为 $11\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$;

优选地,所述内核的中位粒径D50为 $2\mu\text{m}$ - $4\mu\text{m}$;

优选地,所述掺镁镍钴二元前驱体的振实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.5\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ - $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 一种权利要求1-3任一项所述的掺镁镍钴二元前驱体的制备方法,其特征在于,包括:

将包括氢氧化镍、氢氧化钴、镁盐、碱性物质、络合剂和水在内的原料混合,进行第一反应得到所述掺镁镍钴二元前驱体。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述氢氧化镍的制备方法包括:

将包括镍盐、氨水、氢氧化钠和水在内的原料混合,进行第二反应得到所述氢氧化镍;

优选地,所述镍盐、所述氢氧化钠均预先制备成水溶液使用;

优选地,所述镍盐包括硫酸镍、硝酸镍和乙酸镍中的一种或多种;

优选地,所述镍盐的水溶液的浓度为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ - $2.5\text{mol}/\text{L}$;

优选地,所述镍盐的水溶液与所述氢氧化钠的水溶液的体积比为(2-3):1;

优选地,所述氢氧化钴的制备方法包括:

将包括钴盐、氨水、氢氧化钠和水在内的原料混合,进行第三反应得到所述氢氧化钴;

优选地,所述钴盐、所述氢氧化钠均预先制备成水溶液使用;

优选地,所述钴盐包括硫酸钴、硝酸钴和乙酸钴中的一种或多种;

优选地,所述钴盐的水溶液的浓度为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ - $2.5\text{mol}/\text{L}$;

优选地,所述氨水的浓度为 $8\text{mol}/\text{L}$ - $15\text{mol}/\text{L}$ 。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,制备所述氢氧化镍和所述氢氧化钴时,以氢氧化钠水溶液、氨水和水的混合溶液作为反应底液;

优选地,所述水与反应容器的体积比为(0.4-0.9):1,所述氢氧化钠水溶液与所述水的体积比为(0.001-0.005):1,所述氨水与所述水的体积比为(0.03-0.08):1;

优选地,所述反应底液的pH值为11.4-12.4;

优选地,所述第二反应和所述第三反应结束后,各自体系的pH值独立的为10.8-11.8;

优选地,所述第二反应和所述第三反应结束后进行固液分离,液体作为所述第一反应的底液使用。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述氢氧化镍和所述氢氧化钴的中位粒径D50各自独立的为 $2.0\mu\text{m}$ - $4.0\mu\text{m}$;

优选地,所述第一反应、所述第二反应和所述第三反应的温度各自独立的为 40°C - 70°C ;

优选地,所述第一反应、所述第二反应和所述第三反应均在搅拌状态下进行,搅拌速度

各自独立的为30r/min-600r/min。

8. 根据权利要求4-7任一项所述的制备方法,其特征在于,所述氢氧化镍和所述氢氧化钴的质量比为(4-98.6):1;

优选地,所述镁盐包括硫酸镁和/或乙酸镁;

优选地,所述碱性物质包括氢氧化钠;

优选地,所述络合剂包括氨水;

优选地,所述镁盐和所述氢氧化钠均预先配制成水溶液使用;

优选地,所述镁盐的水溶液的浓度为0.015mol/L-0.15mol/L;

优选地,所述碱性物质的水溶液的浓度为5mol/L-15mol/L;

优选地,所述第一反应结束后进行固液分离,固体物依次进行碱洗和水洗,得到所述掺镁镍钴二元前驱体。

9. 一种锂离子电池正极材料,其特征在于,其原料包括权利要求1-3任一项所述的掺镁镍钴二元前驱体。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,其原料包括权利要求9所述的锂离子电池正极材料。

掺镁镍钴二元前驱体及其制备方法、锂离子电池正极材料和 锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,尤其涉及一种掺镁镍钴二元前驱体及其制备方法、锂离子电池正极材料和锂离子电池。

背景技术

[0002] 在锂离子电池领域,目前应用最成熟的是镍钴锰三元材料,其中,钴的作用在于可以稳定材料的层状结构,而且可以提高材料的循环和倍率性能,但过高的钴含量会导致实际容量降低;镍的作用在于提高增加材料的体积能量密度,但镍含量高(即高镍)的三元材料也会导致锂镍混排,从而造成锂的析出;锰的作用在于降低材料成本、提高材料安全性和结构稳定性,但过高的锰含量会破坏材料的层状结构,使材料的比容量降低。所以保持高容量高循环的情况下,在前驱体制备的过程中掺杂其他的元素来提高三元材料的安全性能,而镍钴锰含量的平衡让其性能发挥最优化成为行业新的研究方向。

[0003] 但目前的三元材料仍然存在着比容量低、热稳定性差、循环性能差等诸多问题中的一个或多个。

[0004] 有鉴于此,特提出本申请。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种掺镁镍钴二元前驱体及其制备方法、锂离子电池正极材料和锂离子电池,以解决上述问题。

[0006] 为实现以上目的,本发明特采用以下技术方案:

[0007] 本申请提供一种掺镁镍钴二元前驱体,包括内核和包覆所述内核的壳层,所述内核包括氢氧化镍和/或氢氧化钴,所述壳层包括镍钴镁氢氧化物复合物。

[0008] 优选地,其化学式为 $Ni_xCo_yMg_{1-x-y}(OH)_2$, $0.8 \leq x < 1$;

[0009] 优选地,所述掺镁镍钴二元前驱体中Mg元素的含量为0.01wt%-1wt%。

[0010] 对前驱体中各元素的含量进行限定,有助于优化材料的电性能。需要说明的是,y值是与镁的掺杂量相关的,但是由于镁的掺杂量比较小,故采用限定镁元素含量百分比的方式间接限定y值。

[0011] 可选地,x的取值可以是0.8、0.85、0.90、0.95、0.99以及大于等于0.8、小于1之间的任一值;所述掺镁镍钴二元前驱体中Mg元素的含量可以为0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、1wt%以及0.01wt%-1wt%之间的任一值。

[0012] 优选地,所述掺镁镍钴二元前驱体的中位粒径D50为 $11\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$;

[0013] 优选地,所述内核的中位粒径D50为 $2\mu\text{m}$ - $4\mu\text{m}$;

[0014] 优选地,所述掺镁镍钴二元前驱体的振实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.5\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ - $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0015] 可选地,所述掺镁镍钴二元前驱体的中位粒径D50可以为11 μm 、12 μm 、13 μm 、14 μm 、15 μm 、16 μm 、17 μm 、18 μm 、19 μm 、20 μm 以及11 μm -20 μm 之间的任一值;所述内核的中位粒径D50可以为2 μm 、3 μm 、4 μm 以及2 μm -4 μm 之间的任一值;所述掺镁镍钴二元前驱体的振实密度可以为1.8g/cm³、1.9g/cm³、2.0g/cm³、2.1g/cm³、2.2g/cm³、2.3g/cm³、2.4g/cm³、2.5g/cm³以及1.8g/cm³-2.5g/cm³之间的任一值,比表面积可以为2m²/g、3m²/g、4m²/g、5m²/g、6m²/g、7m²/g、8m²/g、9m²/g、10m²/g、11m²/g、12m²/g、13m²/g、14m²/g、15m²/g以及2m²/g-15m²/g之间的任一值。

[0016] 本申请还提供一种所述的掺镁镍钴二元前驱体的制备方法,包括:

[0017] 将包括氢氧化镍、氢氧化钴、镁盐、碱性物质、络合剂和水在内的原料混合,进行第一反应得到所述掺镁镍钴二元前驱体。

[0018] 优选地,所述氢氧化镍的制备方法包括:

[0019] 将包括镍盐、氨水、氢氧化钠和水在内的原料混合,进行第二反应得到所述氢氧化镍;

[0020] 优选地,所述镍盐、所述氢氧化钠均预先制备成水溶液使用;

[0021] 优选地,所述镍盐包括硫酸镍、硝酸镍和乙酸镍中的一种或多种;

[0022] 优选地,所述镍盐的水溶液的浓度为0.5mol/L-2.5mol/L;

[0023] 优选地,所述镍盐的水溶液与所述氢氧化钠的水溶液的体积比为(2-3):1;

[0024] 优选地,所述氢氧化钴的制备方法包括:

[0025] 将包括钴盐、氨水、氢氧化钠和水在内的原料混合,进行第三反应得到所述氢氧化钴;

[0026] 优选地,所述钴盐、所述氢氧化钠均预先制备成水溶液使用;

[0027] 优选地,所述钴盐包括硫酸钴、硝酸钴和乙酸钴中的一种或多种;

[0028] 优选地,所述钴盐的水溶液的浓度为0.5mol/L-2.5mol/L;

[0029] 优选地,所述氨水的浓度为8mol/L-15mol/L。

[0030] 可选地,所述镍盐的水溶液的浓度可以为0.5mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L以及0.5mol/L-2.5mol/L之间的任一值;所述镍盐的水溶液与所述氢氧化钠的水溶液的体积比可以为2:1、2.5:1、3:1以及(2-3):1之间的任一值;所述钴盐的水溶液的浓度可以为0.5mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L以及0.5mol/L-2.5mol/L之间的任一值;所述氨水的浓度可以为8mol/L、9mol/L、10mol/L、11mol/L、12mol/L、13mol/L、14mol/L、15mol/L以及8mol/L-15mol/L之间的任一值。

[0031] 优选地,制备所述氢氧化镍和所述氢氧化钴时,以氢氧化钠水溶液、氨水和水的混合溶液作为反应底液;

[0032] 优选地,所述水与反应容器的体积比为(0.4-0.9):1,所述氢氧化钠水溶液与所述水的体积比为(0.001-0.005):1,所述氨水与所述水的体积比为(0.03-0.08):1;

[0033] 优选地,所述反应底液的pH值为11.4-12.4;

[0034] 优选地,所述第二反应和所述第三反应结束后,各自体系的pH值独立的为10.8-11.8;

[0035] 优选地,所述第二反应和所述第三反应结束后进行固液分离,液体作为所述第一反应的底液使用。

[0036] 可选地,所述水与反应容器的体积比可以为0.4:1、0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1、0.9:1以及(0.4-0.9):1之间的任一值,所述氢氧化钠水溶液与所述水的体积比可以为0.001:1、0.002:1、0.003:1、0.004:1、0.005:1以及(0.001-0.005):1之间的任一值,所述氨水与所述水的体积比可以为0.03:1、0.04:1、0.05:1、0.06:1、0.07:1、0.08:1以及(0.03-0.08):1之间的任一值;所述反应底液的pH值可以为11.4、11.5、11.6、11.7、11.8、11.9、12.0、12.1、12.2、12.3、12.4以及11.4-12.4之间的任一值;所述第二反应和所述第三反应结束后,各自体系的pH值独立的可以为10.8、10.9、11.0、11.1、11.2、11.3、11.4、11.5、11.6、11.7、11.8以及10.8-11.8之间的任一值。

[0037] 优选地,所述氢氧化镍和所述氢氧化钴的中位粒径D50各自独立的为2.0 μ m-4.0 μ m;

[0038] 优选地,所述第一反应、所述第二反应和所述第三反应的温度各自独立的为40 $^{\circ}$ C-70 $^{\circ}$ C;

[0039] 优选地,所述第一反应、所述第二反应和所述第三反应均在搅拌状态下进行,搅拌速度各自独立的为30r/min-600r/min。

[0040] 可选地,所述氢氧化镍和所述氢氧化钴的中位粒径D50各自独立的可以为2.0 μ m、2.5 μ m、3.0 μ m、3.5 μ m、4.0 μ m以及2.0 μ m-4.0 μ m之间的任一值;所述第一反应、所述第二反应和所述第三反应的温度各自独立的可以为40 $^{\circ}$ C、50 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C以及40 $^{\circ}$ C-70 $^{\circ}$ C之间的任一值;所述第一反应、所述第二反应和所述第三反应均在搅拌状态下进行,搅拌速度各自独立的可以为30r/min、50r/min、100r/min、200r/min、300r/min、400r/min、500r/min、600r/min以及30r/min-600r/min之间的任一值。

[0041] 优选地,所述氢氧化镍和所述氢氧化钴的质量比为(4-98.6):1;

[0042] 优选地,所述镁盐包括硫酸镁和/或乙酸镁;

[0043] 优选地,所述碱性物质包括氢氧化钠;

[0044] 优选地,所述络合剂包括氨水;

[0045] 优选地,所述镁盐和所述氢氧化钠均预先配制成水溶液使用;

[0046] 优选地,所述镁盐的水溶液的浓度为0.015mol/L-0.15mol/L;

[0047] 优选地,所述碱性物质的水溶液的浓度为5mol/L-15mol/L;

[0048] 优选地,所述第一反应结束后进行固液分离,固体物依次进行碱洗和水洗,得到所述掺镁镍钴二元前驱体。

[0049] 可选地,所述氢氧化镍和所述氢氧化钴的质量比可以为4:1、10:1、20:1、30:1、40:1、50:1、60:1、70:1、80:1、90:1、98.6:1以及(4-98.6):1之间的任一值;所述镁盐的水溶液的浓度可以为0.015mol/L、0.02mol/L、0.03mol/L、0.04mol/L、0.05mol/L、0.06mol/L、0.07mol/L、0.08mol/L、0.09mol/L、0.10mol/L、0.11mol/L、0.12mol/L、0.13mol/L、0.14mol/L、0.15mol/L以及0.015mol/L-0.15mol/L之间的任一值;所述碱性物质的水溶液的浓度可以为5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L、9mol/L、10mol/L、11mol/L、12mol/L、13mol/L、14mol/L、15mol/L以及5mol/L-15mol/L之间的任一值。

[0050] 本申请还提供一种锂离子电池正极材料,其原料包括所述的掺镁镍钴二元前驱体。

[0051] 本申请还提供一种锂离子电池,其原料包括所述的锂离子电池正极材料。

[0052] 与现有技术相比,本发明的有益效果包括:

[0053] 本申请提供的掺镁镍钴二元前驱体和锂离子电池正极材料,以氢氧化镍和/或氢氧化钴作为内核、以镍钴掺杂镁氢氧化物复合物作为壳层包覆,能充分发挥出镍与钴的作用,在提高正极材料的比容量同时使其结构更加稳定,获得更好的热稳定性和更优异的循环性能;

[0054] 本申请提供的掺镁镍钴二元前驱体的制备方法,操作简单,产品质量稳定,成本低;

[0055] 本申请提供的锂离子电池,电性能好。

附图说明

[0056] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对本发明范围的限定。

[0057] 图1为实施例1得到的掺镁镍钴二元前驱体的SEM图;

[0058] 图2为实施例1得到的掺镁镍钴二元前驱体的剖面的SEM图;

[0059] 图3为实施例1得到的掺镁镍钴二元前驱体的XRD图;

[0060] 图4为对比例1得到的前驱体的SEM图;

[0061] 图5为对比例1得到的前驱体的XRD图;

[0062] 图6为实施例和对比例得到的前驱体制备成扣式电池后的循环性能测试图。

具体实施方式

[0063] 如本文所用之术语:

[0064] “由……制备”与“包含”同义。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0065] 连接词“由……组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中,此短语将使权利要求为封闭式,使其不包含除那些描述的材料以外的材料,但与其相关的常规杂质除外。当短语“由……组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时,其仅限定在该子句中描述的要素;其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

[0066] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1~5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1~4”、“1~3”、“1~2”、“1~2和4~5”、“1~3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0067] 在这些实施例中,除非另有指明,所述的份和百分比均按质量计。

[0068] “质量份”指表示多个组分的质量比例关系的基本计量单位,1份可表示任意的单

位质量,如可以表示为1g,也可表示2.689g等。假如我们说A组分的质量份为a份,B组分的质量份为b份,则表示A组分的质量和B组分的质量之比a:b。或者,表示A组分的质量为aK,B组分的质量为bK(K为任意数,表示倍数因子)。不可误解的是,与质量份数不同的是,所有组分的质量份之和并不受限于100份之限制。

[0069] “和/或”用于表示所说明的情况的一者或两者均可能发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0070] 下面将结合具体实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0071] 实施例1

[0072] 原料准备:

[0073] 将镍硫酸盐晶体配制成2mol/L均匀金属盐溶液;将钴硫酸盐晶体配制成2mol/L均匀金属盐溶液;将镍钴硫酸盐晶体按照(金属摩尔比92:8)的比例配制成均匀的浓度为2mol/L混合溶液;将硫酸镁配制成镁摩尔浓度为0.015mol/L溶液。

[0074] 氢氧化镍和氢氧化钴的制备:

[0075] 将40L去离子水和0.5L(10mol/L)液碱和1.7L(11mol/L)的氨水加入100L的反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温60℃,得到pH值 11.9 ± 0.5 的底液;

[0076] 将镍金属盐溶液、液碱、氨水分别以0.06L/min、0.024L/min、0.005L/min通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值 11.9 ± 0.5 ,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在 11.3 ± 0.5 范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为3.0 μm 的氢氧化镍沉淀物;将氢氧化镍沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0077] 将40L去离子水和0.5L(10mol/L)液碱和1.7L(11mol/L)的氨水加入100L的反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温60℃,得到pH值 11.9 ± 0.5 的底液;

[0078] 将钴金属盐溶液、液碱、氨水分别以0.06L/min、0.024L/min、0.005L/min通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值 11.9 ± 0.5 ,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在 11.3 ± 0.5 范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为3.0 μm 的氢氧化钴沉淀物;将氢氧化钴沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0079] 掺镁镍钴二元前驱体的制备:

[0080] 将上述制作晶种过程中的母液按照1:1的比例混合加入反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温60℃,得到pH值 11.3 ± 0.5 的底液,将上述合成的氢氧化镍晶种和氢氧化钴晶种分别取11.5kg和1kg加入到反应釜中与底液充分搅拌1h,将上述配置好的镍钴金属盐溶液、硫酸镁溶液、液碱、氨水分别以0.06L/min、0.03L/min、0.024L/min、0.005L/min通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后保持pH值 11.3 ± 0.5 ,并不断浓缩提固,生长到中位粒径D50为16 μm 时停止进料,得到沉淀料浆。

[0081] 使用1.56mol/L的氢氧化钠溶液对上述沉淀料浆进行离心和碱洗,然后使用70℃去离子水进行水洗,使其 $\text{Na} \leq 200$ 、 $\text{S} \leq 1200$ ppm后,将滤饼取出保存好。

[0082] 将保存好的滤饼分散开后,在鼓风式烘箱中110℃条件下烘干脱水,当水分低于8000ppm后,取出密封保存;

[0083] 将得到的干燥料,通过使用325目的筛网过筛、除铁等处理,得到具有内核为氢氧化镍和/或氢氧化钴(所得前驱体中,包括三种情形,分别为纯氢氧化镍作为内核、纯氢氧化钴作为内核、氢氧化镍和氢氧化钴混合物作为内核),外壳为镍钴掺镁的氢氧化物复合物的镍钴二元前驱体,标记为a。掺镁镍钴二元前驱体的振实密度为 $2.08\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $10.3\text{m}^2/\text{g}$ 。该前驱体的SEM谱图如图1所示,剖面图如图2,XRD图谱如图3,此XRD的特征峰 I_{100} 和 I_{101} 都有两个峰,表明具有核壳结构。

[0084] 实施例2

[0085] 原料准备:

[0086] 将镍硫酸盐晶体配制成 $2\text{mol}/\text{L}$ 均匀金属盐溶液;将钴硫酸盐晶体配制成 $2\text{mol}/\text{L}$ 均匀金属盐溶液;将镍钴硫酸盐晶体按照(金属摩尔比80:20)的比例配制成均匀的浓度为 $2\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液;将硫酸镁配制成镁摩尔浓度为 $0.015\text{mol}/\text{L}$ 溶液。

[0087] 氢氧化镍和氢氧化钴的制备:

[0088] 将40L去离子水和0.5L($10\text{mol}/\text{L}$)液碱和1.7L($11\text{mol}/\text{L}$)的氨水加入100L的反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温 60°C ,得到pH值 11.9 ± 0.5 的底液;

[0089] 将镍金属盐溶液、液碱、氨水分别以 $0.06\text{L}/\text{min}$ 、 $0.024\text{L}/\text{min}$ 、 $0.005\text{L}/\text{min}$ 通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值 11.9 ± 0.5 ,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在 11.3 ± 0.5 范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为 $2.0\mu\text{m}$ 的氢氧化镍沉淀物;将氢氧化镍沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0090] 将40L去离子水和0.5L($10\text{mol}/\text{L}$)液碱和1.7L($11\text{mol}/\text{L}$)的氨水加入100L的反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温 60°C ,得到pH值 11.9 ± 0.5 的底液;

[0091] 将钴金属盐溶液、液碱、氨水分别以 $0.06\text{L}/\text{min}$ 、 $0.024\text{L}/\text{min}$ 、 $0.005\text{L}/\text{min}$ 通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值 11.9 ± 0.5 ,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在 11.3 ± 0.5 范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为 $3.0\mu\text{m}$ 的氢氧化钴沉淀物;将氢氧化钴沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0092] 掺镁镍钴二元前驱体的制备:

[0093] 将上述制作晶种过程中的母液按照1:1的比例混合加入反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温 60°C ,得到pH值 11.3 ± 0.5 的底液,将上述合成的氢氧化镍晶种和氢氧化钴晶种分别取16kg和4kg加入到反应釜中与底液充分搅拌1h,将上述配置好的镍钴金属盐溶液、硫酸镁溶液、液碱、氨水分别以 $0.06\text{L}/\text{min}$ 、 $0.03\text{L}/\text{min}$ 、 $0.024\text{L}/\text{min}$ 、 $0.005\text{L}/\text{min}$ 通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后保持pH值 11.3 ± 0.5 ,并不断浓缩提固,生长到中位粒径D50为 $11\mu\text{m}$ 时停止进料,得到沉淀料浆。

[0094] 使用 $1.56\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液对上述沉淀料浆进行离心和碱洗,然后使用 70°C 去离子水进行水洗,使其 $\text{Na}\leq 200$ 、 $\text{S}\leq 1200\text{ppm}$ 后,将滤饼取出保存好。

[0095] 将保存好的滤饼分散开后,在鼓风式烘箱中110℃条件下烘干脱水,当水分低于8000ppm后,取出密封保存;

[0096] 将得到的干燥料,通过使用325目的筛网过筛、除铁等处理,得到具有内核为氢氧化镍和/或氢氧化钴,外壳为镍钴掺镁的氢氧化物复合物的镍钴二元前驱体,标记为b。掺镁镍钴二元前驱体的振实密度为 $2.06\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $12.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0097] 实施例3

[0098] 原料准备:

[0099] 将镍硫酸盐晶体配制成 $2\text{mol}/\text{L}$ 均匀金属盐溶液;将钴硫酸盐晶体配制成 $2\text{mol}/\text{L}$ 均匀金属盐溶液;将镍钴硫酸盐晶体按照(金属摩尔比98:2)的比例配制成均匀的浓度为 $2\text{mol}/\text{L}$ 混合溶液;将硫酸镁配制成镁摩尔浓度为 $0.015\text{mol}/\text{L}$ 溶液。

[0100] 氢氧化镍和氢氧化钴的制备:

[0101] 将40L去离子水和0.5L($10\text{mol}/\text{L}$)液碱和1.7L($11\text{mol}/\text{L}$)的氨水加入100L的反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温 60°C ,得到pH值 11.9 ± 0.5 的底液;

[0102] 将镍金属盐溶液、液碱、氨水分别以 $0.06\text{L}/\text{min}$ 、 $0.024\text{L}/\text{min}$ 、 $0.005\text{L}/\text{min}$ 通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值 11.9 ± 0.5 ,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在 11.3 ± 0.5 范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为 $4.0\mu\text{m}$ 的氢氧化镍沉淀物;将氢氧化镍沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0103] 将40L去离子水和0.5L($10\text{mol}/\text{L}$)液碱和1.7L($11\text{mol}/\text{L}$)的氨水加入100L的反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温 60°C ,得到pH值 11.9 ± 0.5 的底液;

[0104] 将钴金属盐溶液、液碱、氨水分别以 $0.06\text{L}/\text{min}$ 、 $0.024\text{L}/\text{min}$ 、 $0.005\text{L}/\text{min}$ 通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值 11.9 ± 0.5 ,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在 11.3 ± 0.5 范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为 $3.0\mu\text{m}$ 的氢氧化钴沉淀物;将氢氧化钴沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0105] 掺镁镍钴二元前驱体的制备:

[0106] 将上述制作晶种过程中的母液按照1:1的比例混合加入反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温 60°C ,得到pH值 11.3 ± 0.5 的底液,将上述合成的氢氧化镍晶种和氢氧化钴晶种分别取9.8kg和0.2kg加入到反应釜中与底液充分搅拌1h,将上述配置好的镍钴金属盐溶液、硫酸镁溶液、液碱、氨水分别以 $0.06\text{L}/\text{min}$ 、 $0.03\text{L}/\text{min}$ 、 $0.024\text{L}/\text{min}$ 、 $0.005\text{L}/\text{min}$ 通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后保持pH值 11.3 ± 0.5 ,并不断浓缩提固,生长到中位粒径D50为 $20\mu\text{m}$ 时停止进料,得到沉淀料浆。

[0107] 使用 $1.56\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液对上述沉淀料浆进行离心和碱洗,然后使用 70°C 去离子水进行水洗,使其 $\text{Na}\leq 200$ 、 $\text{S}\leq 1200\text{ppm}$ 后,将滤饼取出保存好。

[0108] 将保存好的滤饼分散开后,在鼓风式烘箱中 110°C 条件下烘干脱水,当水分低于8000ppm后,取出密封保存;

[0109] 将得到的干燥料,通过使用325目的筛网过筛、除铁等处理,得到具有内核为氢氧化镍和/或氢氧化钴,外壳为镍钴掺镁的氢氧化物复合物的镍钴二元前驱体,标记为c。掺镁镍钴二元前驱体的振实密度为 $2.04\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $8.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0110] 对比例1

[0111] 将镍钴硫酸盐晶体按照(摩尔比92:8)配制成 $2\text{mol}/\text{L}$ 均匀金属盐溶液;将硫酸镁配

制成镁摩尔浓度为0.015mol/L溶液。

[0112] 将40L去离子水和0.5L (10mol/L) 液碱和1.7L (11mol/L) 的氨水加入100L的反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温60℃,得到pH值11.9±0.5的底液;

[0113] 将镍钴金属盐溶液、液碱、氨水分别以0.06L/min、0.024L/min、0.005L/min通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值11.9±0.5,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在11.3±0.5范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为3.0μm的镍钴二元沉淀物;将镍钴二元沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0114] 将上一步骤储存的母液加入反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温60℃,得到pH值11.3±0.5的底液,将上述合成的3.0μm镍钴二元沉淀物取12.5kg放入反应釜中与底液充分搅拌1h,然后将上述配置好的镍钴金属盐溶液、硫酸镁溶液、液碱、氨水分别以0.06L/min、0.03L/min、0.024L/min、0.005L/min通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后保持pH值11.3±0.5,并不断浓缩提固,生长到中位粒径D50为16μm时停止进料,得到沉淀料浆。

[0115] 对上述沉淀物进行离心洗涤,即使用1.56mol/L的氢氧化钠溶液进行碱洗,然后使用70℃去离子水进行水洗,使其Na≤200、S≤1200ppm后,将滤饼取出保存好。

[0116] 将保存好的滤饼分散开后,在鼓风式烘箱中110℃条件下烘干脱水,当水分低于8000ppm后,取出密封保存;

[0117] 将得到的干燥料,通过使用325目的筛网过筛、除铁等处理,得到内核为镍钴分布均匀、外壳为镍钴掺镁的镍钴二元前驱体,标记为d。该前驱体的振实密度为2.07g/cm³,比表面积为10.7m²/g。SEM谱图如图4所示,XRD图谱如图5所示,此XRD的特征峰I₁₀₀和I₁₀₁无杂峰。

[0118] 对比例2

[0119] 将镍钴硫酸盐晶体按照(摩尔比92:8)配制成2mol/L均匀金属盐溶液;将硫酸镍配制成镍摩尔浓度为0.004mol/L溶液。

[0120] 将40L去离子水和0.5L (10mol/L) 液碱和1.7L (11mol/L) 的氨水加入100L的反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温60℃,得到pH值11.9±0.5的底液;

[0121] 将镍钴金属盐溶液、液碱、氨水分别以0.06L/min、0.024L/min、0.005L/min通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值11.9±0.5,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在11.3±0.5范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为3.0μm的镍钴二元沉淀物;将镍钴二元沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0122] 将上一步骤储存的母液加入反应釜中,并以400r/min搅拌均匀,温度为恒温60℃,得到pH值11.3±0.5的底液,将上述合成的3.0μm镍钴二元沉淀物取12.5kg放入反应釜中与底液充分搅拌1h,然后将上述配置好的镍钴金属盐溶液、硫酸镍溶液、液碱、氨水分别以0.06L/min、0.03L/min、0.024L/min、0.005L/min通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后保持pH值11.3±0.5,并不断浓缩提固,生长到中位粒径D50为16μm时停止进料,得到沉淀料浆。

[0123] 对上述沉淀物进行离心洗涤,即使用1.56mol/L的氢氧化钠溶液进行碱洗,然后使

用70℃去离子水进行水洗,使其 $\text{Na} \leq 200$ 、 $\text{S} \leq 1200$ ppm后,将滤饼取出保存好。

[0124] 将保存好的滤饼分散开后,在鼓风式烘箱中110℃条件下烘干脱水,当水分低于8000ppm后,取出密封保存;

[0125] 将得到的干燥料,通过使用325目的筛网过筛、除铁等处理,得到内核为镍钴分布均匀、外壳为镍钴掺锆的镍钴二元前驱体,标记为e。掺锆镍钴二元前驱体的振实密度为 $2.09\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $11.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0126] 对比例3

[0127] 将镍钴硫酸盐晶体按照(摩尔比92:8)配制成 $2\text{mol}/\text{L}$ 均匀金属盐溶液;将硫酸氧钛配制成钛摩尔浓度为 $0.0076\text{mol}/\text{L}$ 溶液。

[0128] 将40L去离子水和0.5L($10\text{mol}/\text{L}$)液碱和1.7L($11\text{mol}/\text{L}$)的氨水加入100L的反应釜中,并以 $400\text{r}/\text{min}$ 搅拌均匀,温度为恒温 60°C ,得到pH值 11.9 ± 0.5 的底液;

[0129] 将镍钴金属盐溶液、液碱、氨水分别以 $0.06\text{L}/\text{min}$ 、 $0.024\text{L}/\text{min}$ 、 $0.005\text{L}/\text{min}$ 通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后前1h保持pH值 11.9 ± 0.5 ,反应1h后开始每间隔1h将pH值降低0.1,最终pH值维持在 11.3 ± 0.5 范围内保持,通过浓缩设备将母液排出储存,反应60h得到中粒径D50为 $3.0\mu\text{m}$ 的镍钴二元沉淀物;将镍钴二元沉淀物离心甩干后水分保持在5-20wt%作为晶种用于下一阶段使用。

[0130] 将上一步骤储存的母液加入反应釜中,并以 $400\text{r}/\text{min}$ 搅拌均匀,温度为恒温 60°C ,得到pH值 11.3 ± 0.5 的底液,将上述合成的 $3.0\mu\text{m}$ 镍钴二元沉淀物取12.5kg放入反应釜中与底液充分搅拌1h,然后将上述配置好的镍钴金属盐溶液、钛溶液、液碱、氨水分别以 $0.06\text{L}/\text{min}$ 、 $0.03\text{L}/\text{min}$ 、 $0.024\text{L}/\text{min}$ 、 $0.005\text{L}/\text{min}$ 通入已经配制好底液的反应釜中反应沉淀,反应沉淀开始后保持pH值 11.3 ± 0.5 ,并不断浓缩提固,生长到中位粒径D50为 $16\mu\text{m}$ 时停止进料,得到沉淀料浆。

[0131] 对上述沉淀物进行离心洗涤,即使用 $1.56\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液进行碱洗,然后使用70℃去离子水进行水洗,使其 $\text{Na} \leq 200$ 、 $\text{S} \leq 1200$ ppm后,将滤饼取出保存好。

[0132] 将保存好的滤饼分散开后,在鼓风式烘箱中110℃条件下烘干脱水,当水分低于8000ppm后,取出密封保存;

[0133] 将得到的干燥料,通过使用325目的筛网过筛、除铁等处理,得到内核为镍钴分布均匀、外壳为镍钴掺钛的镍钴二元前驱体,标记为f。掺钛镍钴二元前驱体的振实密度为 $2.09\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $11.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0134] 实施例1-3和对比例1-3的相关参数如表1所示:

[0135] 表1相关参数

项目	D50 μm	振实密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	比表 m^2/g^{-1}	内层		外层	
				核尺寸 D50/ μm	核形式	掺杂 元素	掺杂 量/%
[0136] 实施例 1	16	2.08	10.3	3	Ni+Co	Mg	0.1
实施例 2	11	2.06	12.5	2	Ni+Co	Mg	0.1
实施例 3	20	2.04	8.4	4	Ni+Co	Mg	0.1
对比例 1	16	2.07	10.7	3	NiCo	Mg	0.1
对比例 2	16	2.09	11.1	3	Ni+Co	Zr	0.1
对比例 3	16	2.09	11.6	3	Ni+Co	Ti	0.1

[0137] 将实施例1、实施例2、实施例3和对比例1、对比例2、对比例3得到的前驱体与锂源用相同工艺制备成锂离子电池正极材料,然后制备成扣式电池进行电性能测试,结果如图6和表2所示。从图6可知,实施例1得到的前驱体制得的扣式电池,起始比容量更高,0.1C充放电50周期后容量保持率平均为95.1%,而对比例的容量保持率平均为92.1%。

[0138] 表2性能测试数据

项目	首次充电 容量 $/\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	首次放电 容量 $/\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	首次库伦 效率/%	50 次后循 环容量	50 次后循 环容量保 持率/%
[0139] 实施例 1	242	222	91.9	212	95.6
实施例 2	247	225	91.1	213	94.6
实施例 3	244	223	91.5	212	95.1
对比例 1	229	200	87.5	186	93.1
对比例 2	227	201	88.6	184	91.6
对比例 3	224	201	89.6	184	91.7

[0140] 由上表2可知,本申请实施例提供的掺镁镍钴二元前驱体的电性能明显优于对比例得到的前驱体。

[0141] 本申请实施例提供的掺镁镍钴二元前驱体的制备方法,首先使用湿法间歇式制备晶种,然后在晶种基础上包覆生长,比较重要的是:晶种制备为2-4 μm 的氢氧化镍和氢氧化钴小颗粒,合成完成后通过将两者按组分比例混合成晶种,在此晶种的基础上包覆成大颗粒,此结构能充分利用单颗球形前驱体中镍含量高和/或钴含量高的优势,使其充分体现出镍钴元素的特性的同时外层无锰二元元素掺杂Mg元素,使其安全性能相比传统镍钴锰前驱体有更优的表现,有效改善了镍钴二元前驱体材料的比容量和循环倍率性能。此外,该方法利用制作氢氧化镍和氢氧化钴时排出的母液用于后期的生长,降低成本的同时也减少废液的排放,提高了生产效率,是一种低成本、易于批量化生产的前驱体制备工艺。

[0142] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

[0143] 此外,本领域的技术人员能够理解,尽管在此的一些实施例包括其它实施例中所包括的某些特征而不是其它特征,但是不同实施例的特征的组合意味着处于本发明的范围之内并且形成不同的实施例。例如,在上面的权利要求书中,所要求保护的实施例的任意之一都可以以任意的组合方式来使用。公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在加深对本发明的总体背景技术的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域技术人员所公知的现有技术。

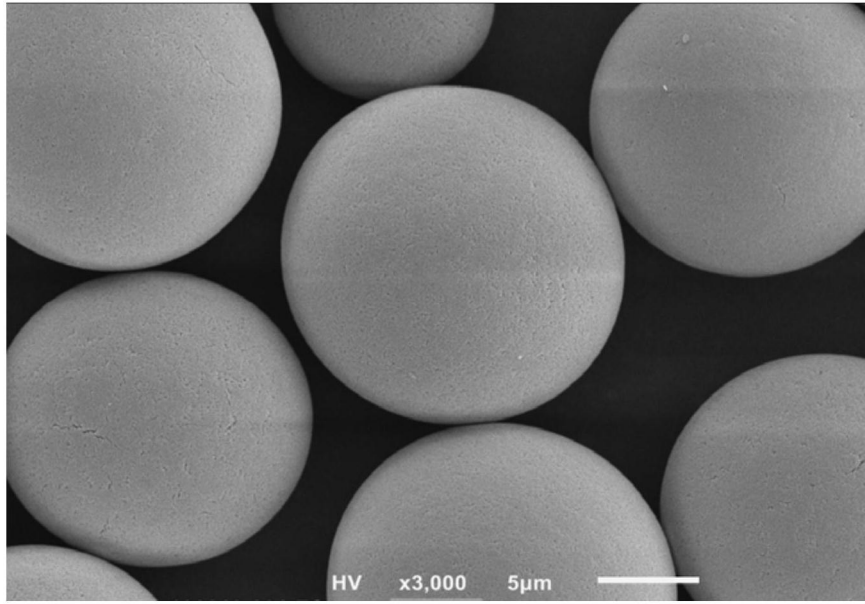


图1

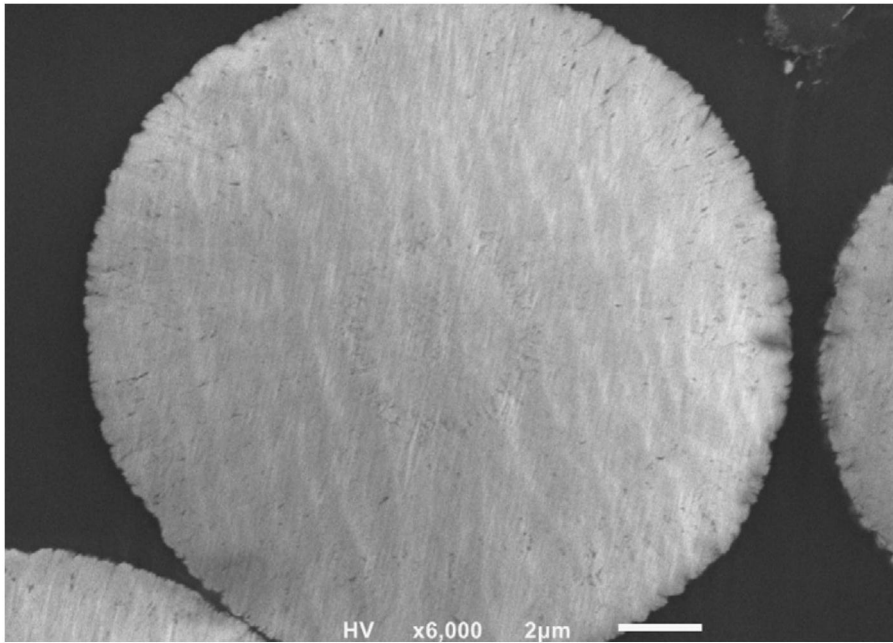


图2

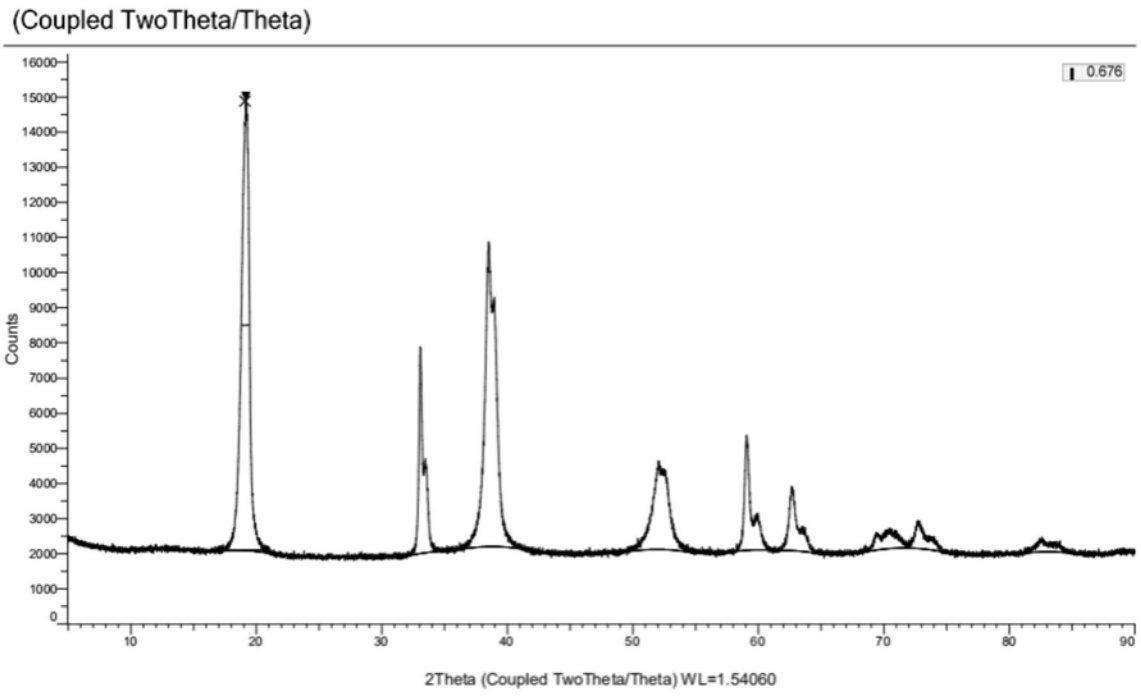


图3

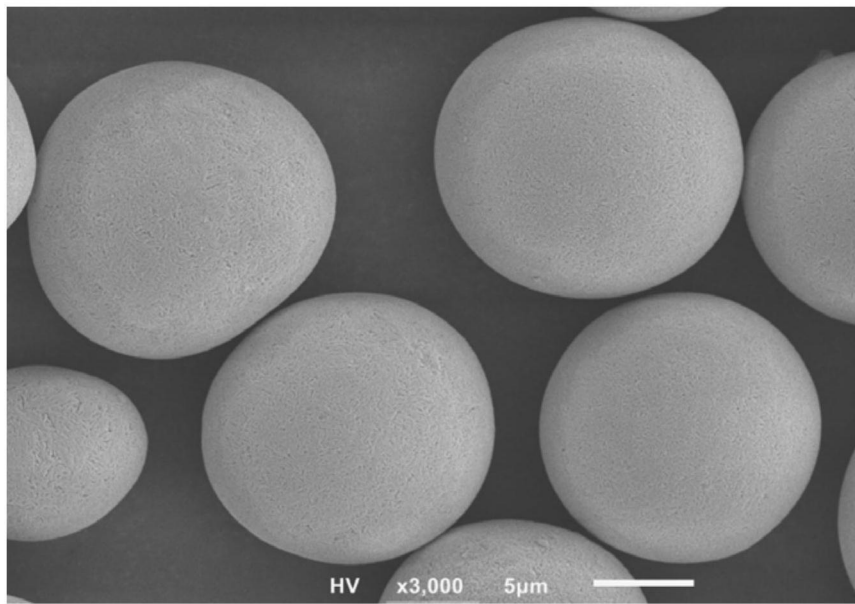


图4

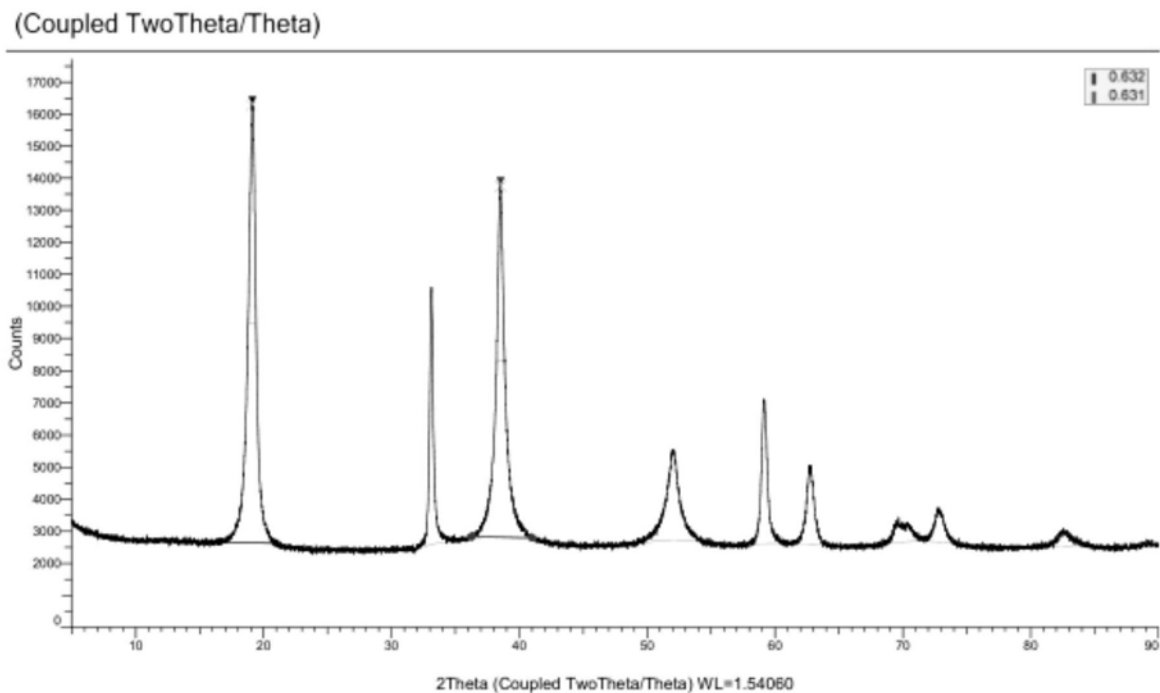


图5

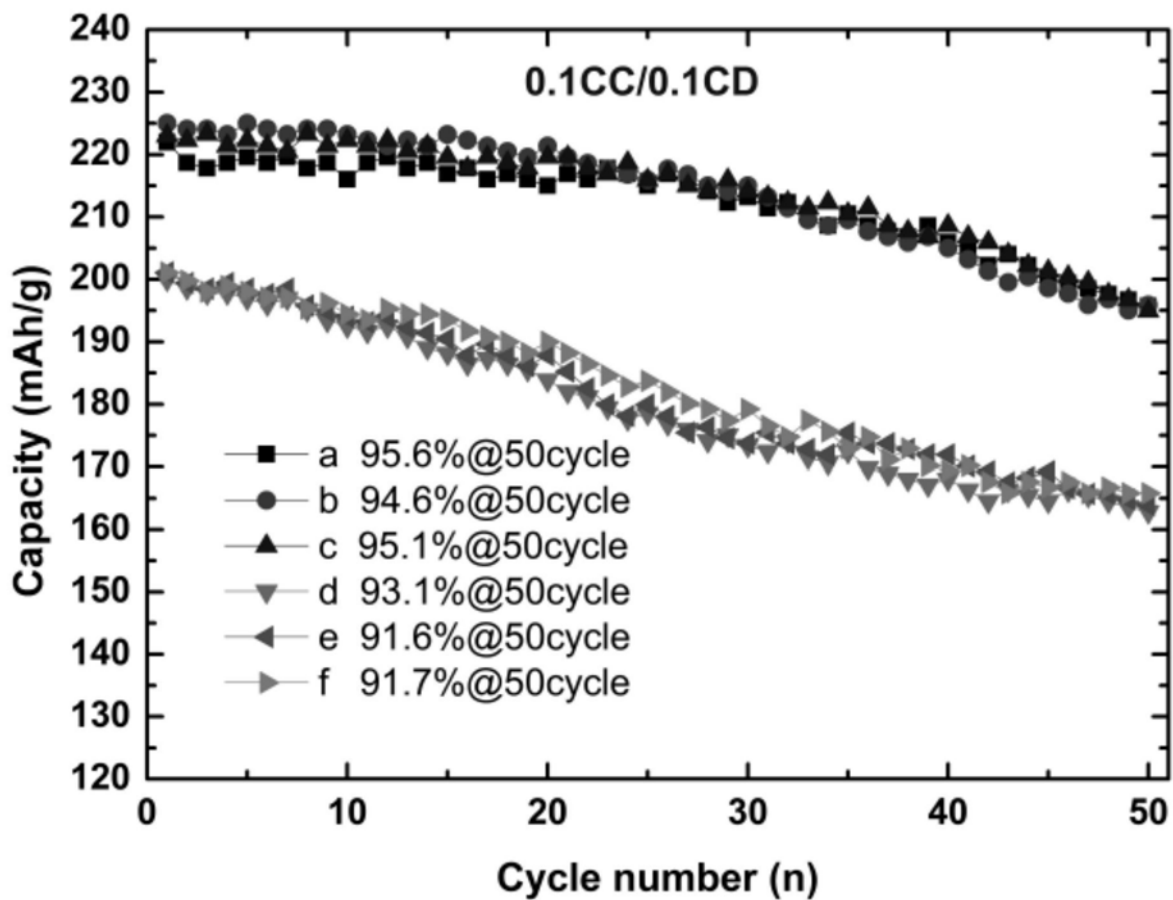


图6