



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114031127 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 11

(21) 申请号 202111561868.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2021.12.20

C01G 53/00 (2006.01)

(71) 申请人 金驰能源材料有限公司

H01M 10/0525 (2010.01)

地址 410203 湖南省长沙市望城区铜官循  
环工业基地花果路955号

H01M 4/525 (2010.01)

申请人 湖南长远锂科新能源有限公司  
湖南长远锂科股份有限公司

(72) 发明人 张娉婷 张海艳 胡志兵 朱璟  
吴泽盈 胡海诗 刘庭杰 李玉云  
侯鑫宇 刘凯 周春仙 乔凡  
刘玮 孙卓

(74) 专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限  
公司 11421

代理人 李琼芳

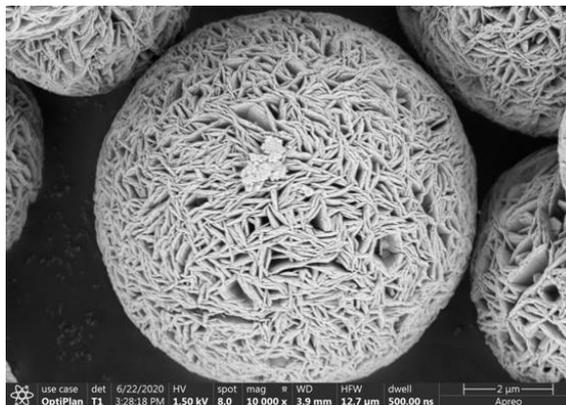
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池材料技术领域,公开了一种Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体及其制备方法。将Ni、Mg混合盐溶液、Ti盐溶液、络合剂溶液与碱溶液分四组进料管同时加入装有底液的反应釜中,进行连续共沉淀反应,得到共沉淀产物;反应过程中无保护性气体通入。根据制备方法制备得到的前驱体,Mg、Ti的掺杂量较高,且二次颗粒不破裂。



1. 一种Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体,其特征在于,所述前驱体二次颗粒呈球形,一次颗粒呈薄片状;化学分子式为 $\text{Ni}_x\text{Mg}_y(\text{TiO})_z(\text{OH})_{2+a}$ ,其中, $x+y+z=1$ , $0.9<x<1.0$ , $0<y\leq 0.1$ , $0<z\leq 0.1$ , $0\leq a\leq 0.5$ ;所述前驱体的中位粒度为 $9.0\sim 11.0\mu\text{m}$ ,振实密度为 $1.8\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为 $10\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 一种Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按分子式 $\text{Ni}_x\text{Mg}_y(\text{TiO})_z(\text{OH})_{2+a}$ 中Ni、Mg的摩尔比配制Ni、Mg混合盐溶液;配制Ti盐溶液、碱溶液和络合剂溶液;

(2) 将步骤(1)中所述的Ni、Mg混合盐溶液、Ti盐溶液、络合剂溶液与碱溶液分四组进料管同时加入装有底液的反应釜中,进行连续共沉淀反应,得到共沉淀产物;反应过程中无保护性气体通入;

(3) 将步骤(2)中的共沉淀产物进行静置分层,然后固液分离,收集固相进行陈化、洗涤、脱水、干燥、筛分处理,得到前驱体。

3. 根据权利要求2所述的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法,其特征在于,配制Ni、Mg混合盐溶液的镍盐为硫酸镍、氯化镍或硝酸镍中的一种或多种,镁盐为硫酸镁、氯化镁或碳酸镁中的一种或多种;配制钛盐溶液Ti的化合物选自 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiSO}_4$ 、 $\text{TiOSO}_4$ 中的一种或多种;Ti盐溶液通过以下方式配制:将Ti的化合物低温溶解于稀硫酸中。

4. 根据权利要求2所述的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法,其特征在于,Ni、Mg混合盐溶液中Ni、Mg离子的总浓度为 $70\sim 110\text{g}/\text{L}$ ,Ti盐溶液中Ti离子的浓度为 $2.0\sim 4.0\text{g}/\text{L}$ 。

5. 根据权利要求2所述的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法,其特征在于,所述络合剂溶液为氨水溶液,浓度为 $0.5\sim 2\text{mol}/\text{L}$ ;所述碱溶液为氢氧化钠溶液,浓度为 $2\sim 4\text{mol}/\text{L}$ 。

6. 根据权利要求2所述的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法,其特征在于,步骤(2)中的所述底液为氨碱混合溶液,底液中铵离子浓度为 $1\sim 10\text{g}/\text{L}$ 。

7. 根据权利要求2所述的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法,其特征在于,进行连续共沉淀反应时的搅拌转速为 $200\sim 380\text{r}/\text{min}$ ,pH值为 $9.70\sim 10.20$ ,反应温度为 $70^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ ,铵离子浓度为 $1\sim 10\text{g}/\text{L}$ 。

8. 根据权利要求2所述的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,采用 $5.0\sim 10.0\text{wt}\%$ 的氢氧化钠溶液对共沉淀产物陈化 $1\sim 10\text{h}$ ;离心洗涤至固相的pH值小于 $8.2$ 。

9. 根据权利要求2所述的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法,其特征在于,选用分段式烘干,先在 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 恒温 $6\sim 10\text{h}$ ,然后升温至 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 $8\sim 10\text{h}$ 。

10. 一种正极材料,其特征在于,由权利要求1所述的前驱体或权利要求2-9任一项所述的制备方法制备得到的前驱体混锂焙烧得到。

## 一种Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,具体涉及一种Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着化石燃料的逐渐匮乏,人类对能源的需求更趋向于清洁、可再生。由于锂离子二次电池无污染,储能大,广泛应用于3C设备、电动汽车以及航天航空设备。日渐兴起的纯电动汽车为人们的出行提供动力。

[0003] 镍钴锰酸锂三元正极材料具有良好的电学性能,然而近来受到钴资源稀缺导致的原料成本剧增以及钴对环境污染较大的影响,无钴正极材料在新市场有着巨大优势。但是无钴二元正极材料通常循环稳定性欠佳,且循环过程中有产气风险。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的问题,本发明的主要目的是提供一种Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体及其制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明首先提供一种Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体。

[0006] 研究发现,少量的Mg取代正极材料LNO中的Ni,材料结构在循环稳定性、热稳定性和能量密度上都有较优表现。掺杂Mg是无钴高镍正极材料研究的重点方向。一般来说,正极材料随着Ni含量的增加,其容量会提升,但是过多的镍含量会加剧晶体结构中的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,导致材料循环性能及安全性能的恶化。通过掺杂Ti元素来提升富镍材料的表面稳定性或层状结构稳定性,可以实现正极材料循环稳定性及热稳定性的提升。

[0007] 本发明提供的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体呈球形,一次颗粒呈薄片状;化学分子式为 $\text{Ni}_x\text{Mg}_y(\text{TiO})_z(\text{OH})_{2+a}$ ,其中, $x+y+z=1$ , $0.9<x<1.0$ , $0<y\leq 0.1$ , $0<z\leq 0.1$ , $0\leq a\leq 0.5$ ;所述前驱体的中位粒度为 $9.0\sim 11.0\mu\text{m}$ ,振实密度为 $1.8\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为 $10\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0008] 此外,本发明提供上述Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法。

[0009] 经过潜心研究后发现,25℃时, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}=4.8\times 10^{-16}$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}=5\times 10^{-12}$ , $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}=1\times 10^{-29}$ ,由于Ti与Ni、Mg的溶度积相差大,共沉淀实现困难,且实验研究过程中发现Ti的质量分数超过0.53%(即分子式中 $z\geq 0.01$ ),前驱体二次颗粒极易开裂。为了保证高掺杂量且前驱体具有稳定的二次颗粒形貌和均一的一次颗粒形貌,本发明提供以下制备方法。

[0010] 本发明提供的Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体的制备方法包括以下步骤:

(1) 按分子式 $\text{Ni}_x\text{Mg}_y(\text{TiO})_z(\text{OH})_{2+a}$ 中Ni、Mg的摩尔比配制Ni、Mg混合盐溶液;配制Ti盐溶液、碱溶液和络合剂溶液;

(2) 将步骤(1)中所述的Ni、Mg混合盐溶液、Ti盐溶液、络合剂溶液与碱溶液分四组进料管同时加入装有底液的反应釜中,进行连续共沉淀反应,得到共沉淀产物;反应过程中无保护性气体通入;

(3)将步骤(2)中的共沉淀产物进行静置分层,然后固液分离,收集固相进行陈化、洗涤、脱水、干燥、筛分处理,得到前驱体。

[0011] 进一步的,上述制备方法中,配制Ni、Mg混合盐溶液的镍盐为硫酸镍、氯化镍或硝酸镍中的一种或多种,镁盐为硫酸镁、氯化镁或碳酸镁中的一种或多种;配制钛盐溶液的Ti的化合物选自 $TiCl_4$ 、 $TiO_2$ 、 $TiSO_4$ 、 $TiOSO_4$ 中的一种或多种。

[0012] 进一步的,Ti盐溶液通过以下方式配制:将Ti的化合物低温溶解于稀硫酸中。

[0013] 进一步的,Ni、Mg混合盐溶液中Ni、Mg离子的总浓度为70-110g/L,Ti盐溶液中Ti离子的浓度为2.0~4.0g/L。

[0014] 进一步的,所述络合剂溶液为氨水溶液,浓度为0.5-2mol/L;所述碱溶液为氢氧化钠溶液,浓度为2~4mol/L。

[0015] 进一步的,上述制备方法中,步骤(2)中的所述底液为氨碱混合溶液,底液中氨离子浓度为1-10g/L。

[0016] 进一步的,上述制备方法中,进行连续共沉淀反应时的搅拌转速为200~380r/min,pH值为9.70-10.20,反应温度为70℃-85℃,Ni、Mg混合盐溶液的流量为3.0-4.5L/h,铵离子浓度为1-10g/L。

[0017] 进一步的,上述制备方法中,步骤(3)中,采用5.0~10.0wt%的氢氧化钠溶液对共沉淀产物陈化1h;离心洗涤至固相的pH值为8.2;选用分段式烘干,先在50~70℃恒温6h,然后升温至100~110℃烘干8~10h。

[0018] 本发明提供的前驱体的制备方法突破了常规前驱体多晶共沉淀的工艺方法,实现Mg、Ti高掺杂量且前驱体材料的二次颗粒不破裂、一次颗粒呈薄长片状。

[0019] 基于同样的发明构思,本发明提供由上述Mg-Ti共掺杂的高镍无钴前驱体混锂煅烧得到的正极材料。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

(1)通过Mg、Ti元素的共掺杂缓解材料在循环过程中的不良相变,实现稳定材料结构的效果。

[0021] (2)制备得到的前驱体的Mg、Ti的掺杂量较高,且二次颗粒不破裂。

[0022] (3)制备方法简单,易操作,产业化过程中容易控制。

## 附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1前驱体的SEM图。

[0024] 图2为本发明实施例1前驱体的XRD图谱。

[0025] 图3为本发明实施例2前驱体的SEM图。

[0026] 图4为本发明实施例2前驱体的XRD图谱。

## 具体实施方式

[0027] 下面结合附图对本发明进行详细描述,本部分的描述仅是示范性和解释性,不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。

[0028] 需要注意的是,除非另有说明,本申请使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域技术人员所理解的通常意义。

[0029] 实施例1:

(1)将硫酸镍、硫酸镁溶于水,配制成Ni、Mg的总离子浓度为2.2mol/L的镍镁混合盐溶液。

[0030] 将硫酸氧钛在室温下搅拌溶解于1.0mol/L的稀硫酸中,配制得到Ti离子浓度为4.0g/L的钛盐溶液。

[0031] 配制3.3 mol/L的氢氧化钠溶液作为沉淀剂。

[0032] 配制1 mol/L的氨水溶液作为络合剂。

[0033] (2)向容积为100L的反应釜中加入纯水,温度控制为75℃,用碱将pH值调节至10.00,用氨水将铵离子浓度调节至4g/L。

[0034] (3)将配制的镍镁混合盐溶液、硫酸氧钛溶液、氢氧化钠溶液和氨水溶液分别并流加入步骤(2)所述的反应釜中进行反应,各溶液的流量按照镍、镁、钛的摩尔比为95:3.8:1.2控制;反应过程中控制搅拌转速360r/min,镍镁混合盐溶液的流量为3.6L/h;反应过程中,pH值控制在10.10,反应温度为75℃。

[0035] (4)反应得到的料浆,固液分离后收集固相,用10%的氢氧化钠溶液陈化固相1h,然后洗涤至pH小于8.2,并使用分阶段烘干的形式,先升温至65℃烘干6h,后继续升温至110℃烘干8h,得到 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.038}(\text{TiO})_{0.012}(\text{OH})_2$ 前驱体产品。

[0036] 图1是实施例1制备得到的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.038}(\text{TiO})_{0.012}(\text{OH})_2$ 前驱体的扫描电镜图。从图中可以看出,前驱体材料二次颗粒完整,一次颗粒为薄长片状。

[0037] 图2是实施例1制备得到的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.038}(\text{TiO})_{0.012}(\text{OH})_2$ 前驱体的XRD图。从图中可以看出,(100)和(101)峰的峰强高,半峰宽窄,说明晶粒在这两个面上的选择性生长更为明显。

[0038] 此外,测试得到实施例1制备的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.038}(\text{TiO})_{0.012}(\text{OH})_2$ 前驱体的中位粒度为11.00 $\mu\text{m}$ ,振实密度为2.1g/cm<sup>3</sup>,比表面积为14m<sup>2</sup>/g。

[0039] 实施例2:

(1)将硫酸镍、硫酸镁配制成Ni、Mg的总离子浓度为2.0mol/L的镍镁混合盐溶液。

[0040] 将硫酸钛溶解于0.5mol/L的稀硫酸中,配制Ti离子浓度为2.0g/L的钛盐溶液。

[0041] 配制2.0 mol/L的氢氧化钠溶液作为沉淀剂。

[0042] 配制2 mol/L的氨水溶液作为络合剂。

[0043] (2)向容积为300L的反应釜中加入纯水,温度控制为80℃,用碱将pH值调节至9.80,用氨水将铵离子浓度调节至4g/L。

[0044] (3)将配制的镍、镁混合盐溶液、钛盐溶液、氢氧化钠溶液和氨水溶液分别并流加入步骤(2)所述的反应釜中进行反应,各溶液的加入量根据镍、镁、钛的摩尔比为95:2:3的比例进行控制;反应过程中,控制搅拌转速为240r/min,pH值为9.75,反应温度为80℃,镍、镁混合盐溶液的流量为3.0L/h。

[0045] (4)反应得到的料浆,经过过滤得到固相,用5%的氢氧化钠陈化固相1h、然后洗涤至pH值小于8.2,使用分阶段烘干的形式,先升温至60℃烘干6h,后继续升温至100℃烘干10h,得到 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.02}(\text{TiO})_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体产品。

[0046] 图3为实施例2制备得到的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.02}(\text{TiO})_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体的扫描电镜图。从图中可以看出,前驱体材料二次颗粒完整,一次颗粒薄短片状。

[0047] 图4为实施例2制备得到的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.02}(\text{TiO})_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体的XRD图。从图中可以看出,(100)和(101)峰的峰强度高,半峰宽窄,说明晶粒在这两个面上的选择性生长更为明显。

[0048] 此外,测试得到实施例1制备的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.038}(\text{TiO})_{0.012}(\text{OH})_2$ 前驱体的中位粒度为 $10.00\mu\text{m}$ ,振实密度为 $2.05\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为 $16\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0049] 实施例3:

(1)将硝酸镍、硝酸镁配制成Ni、Mg的总离子浓度为 $2.5\text{mol}/\text{L}$ 的镍镁混合盐溶液。

[0050] 将氧化钛溶解于 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 的稀硫酸中,配制Ti离子浓度为 $4.0\text{g}/\text{L}$ 的钛盐溶液。

[0051] 配制 $4.0\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液作为沉淀剂。

[0052] 配制 $2.0\text{mol}/\text{L}$ 的氨水溶液作为络合剂。

[0053] (2)向容积为 $300\text{L}$ 的反应釜中加入纯水,温度控制为 $75^\circ\text{C}$ ,用碱将pH值调节至 $10.20$ ,用氨水将铵离子浓度调节至 $6\text{g}/\text{L}$ 。

[0054] (3)将配制的镍、镁混合盐溶液、钛盐溶液、氢氧化钠溶液和氨水溶液分别并流加入步骤(2)所述的反应釜中进行反应,各溶液的加入量根据镍、镁、钛的摩尔比为 $98:1:1$ 的比例进行控制;反应过程中,控制搅拌转速为 $240\text{r}/\text{min}$ ,pH值为 $10.20$ ,反应温度为 $75^\circ\text{C}$ ,镍、镁混合盐溶液的流量为 $4.5\text{L}/\text{h}$ 。

[0055] (4)反应得到的料浆,经过过滤得到固相,用5%的氢氧化钠陈化固相 $1\text{h}$ 、然后洗涤至pH值小于 $8.2$ ,使用分阶段烘干的形式,先升温至 $60^\circ\text{C}$ 烘干 $6\text{h}$ ,后继续升温至 $100^\circ\text{C}$ 烘干 $10\text{h}$ ,得到 $\text{Ni}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}(\text{TiO})_{0.01}(\text{OH})_2$ 前驱体产品。

[0056] 此外,测试得到实施例1制备的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.038}(\text{TiO})_{0.012}(\text{OH})_2$ 前驱体的中位粒度为 $9.72\mu\text{m}$ ,振实密度为 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为 $21\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0057] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

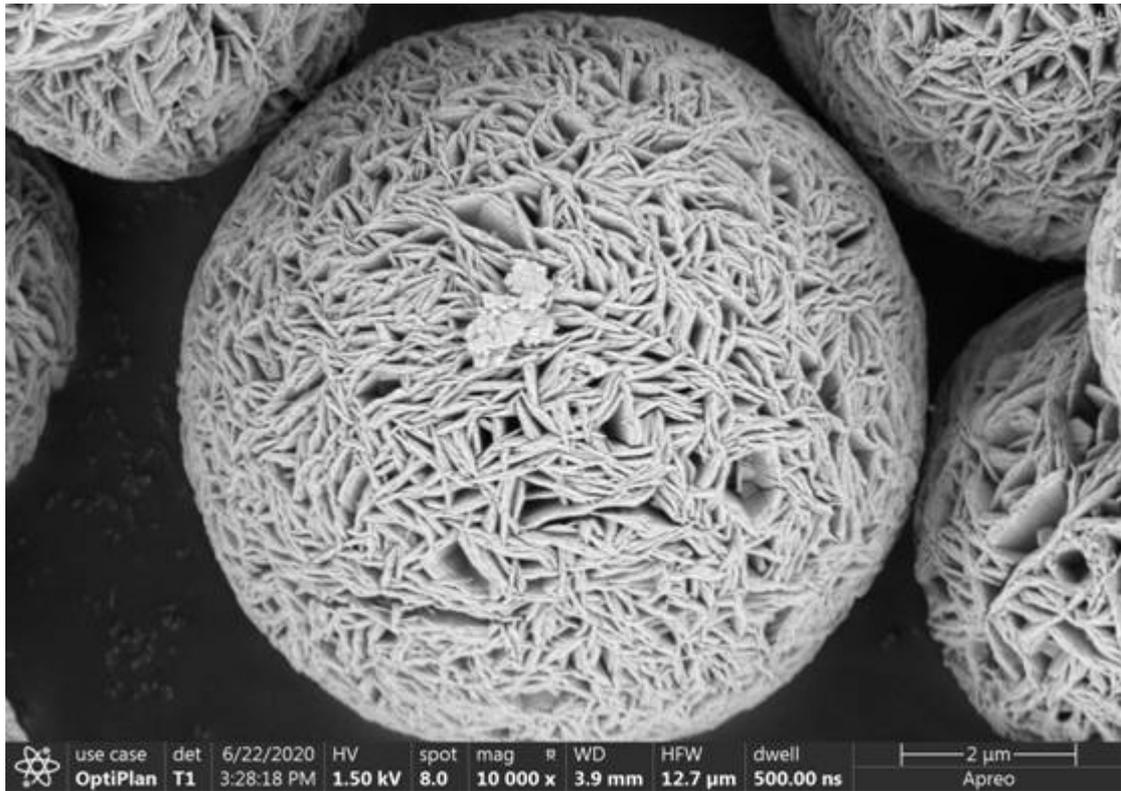


图1

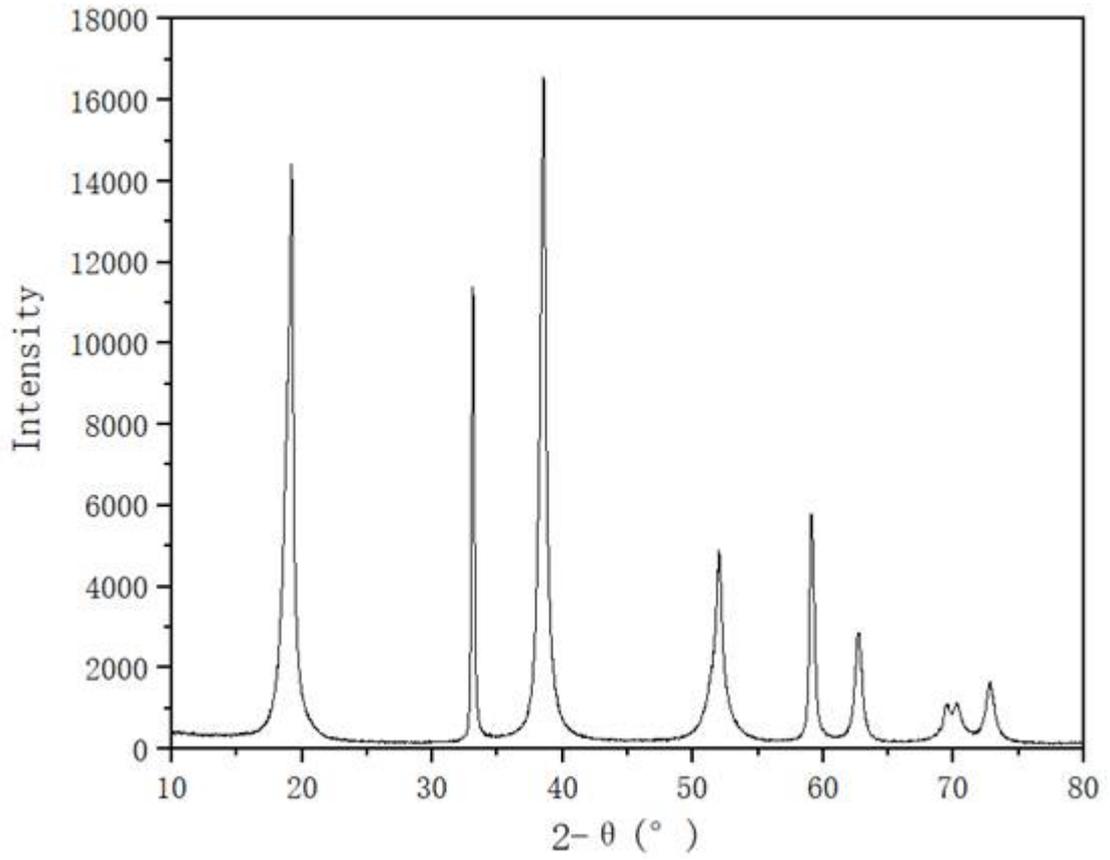


图2

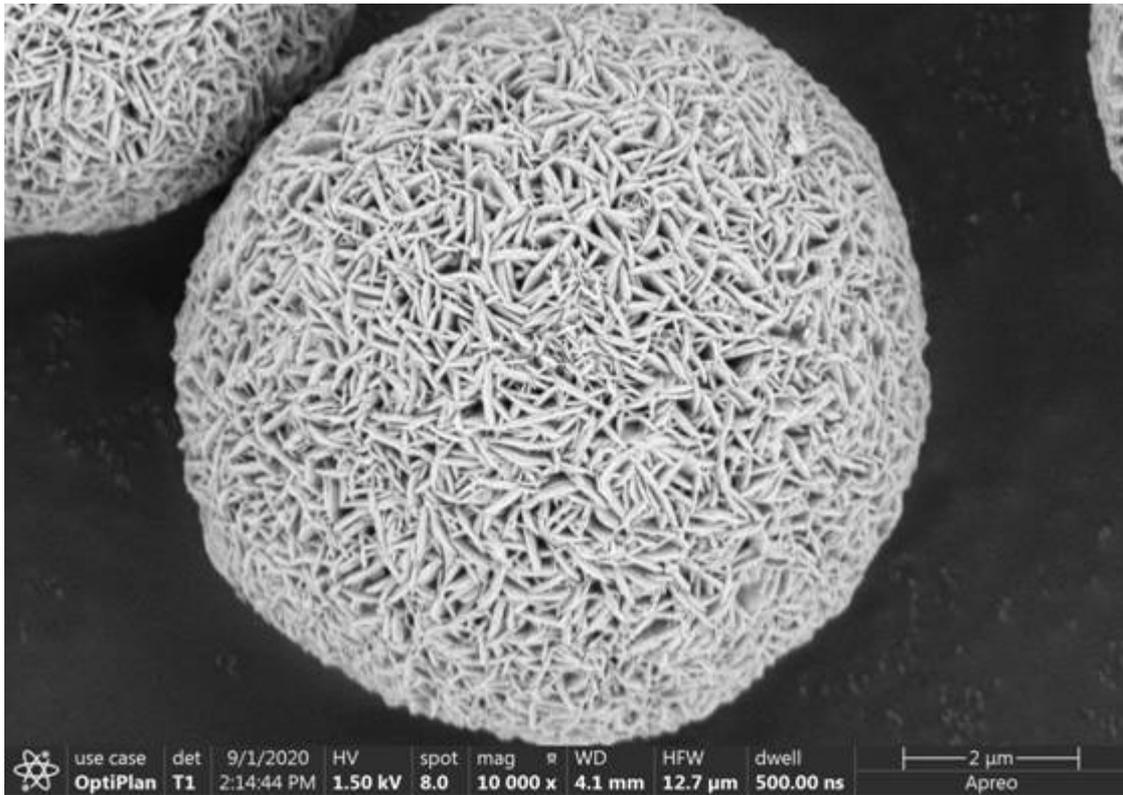


图3

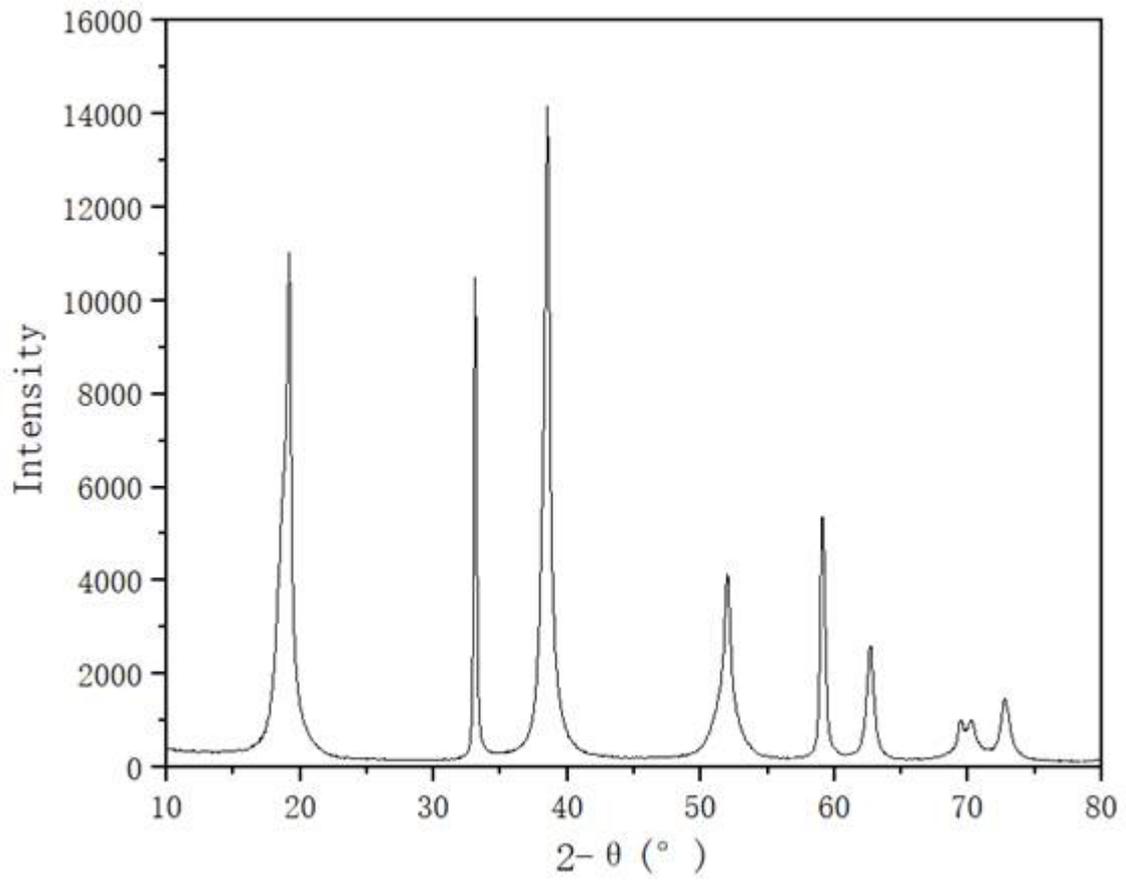


图4