



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112919552 B

(45) 授权公告日 2022.04.15

(21) 申请号 202110116149.6

(22) 申请日 2021.01.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112919552 A

(43) 申请公布日 2021.06.08

(73) 专利权人 中南大学  
地址 410000 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 王接喜 郭利生 倪一鸣 戴雨晴  
尤编政 王志兴 李新海 郭华军  
彭文杰 颜果春 胡启阳

(74) 专利代理机构 长沙轩荣专利代理有限公司  
43235  
代理人 丛诗洋

(51) Int.Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B01J 6/00 (2006.01)

审查员 陈田

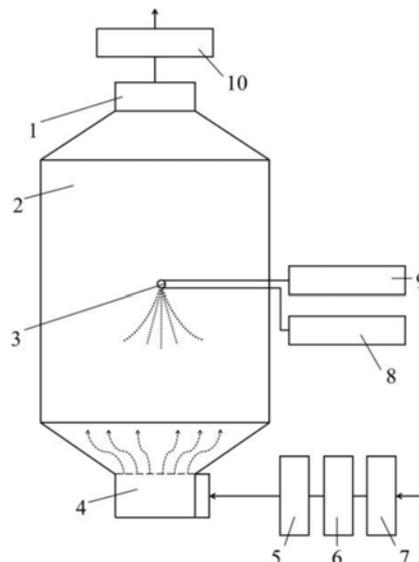
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

高振实密度多元氧化物前驱体及其制备方法  
与制备系统

(57) 摘要

本发明涉及粉体材料制备方法的技术领域，具体涉及高振实密度多元氧化物前驱体及其制备方法与制备系统。所述制备方法包括：S1：按照多元氧化物中各金属元素的化学计量比将含有结晶水的金属盐加入至送液装置中进行搅拌加热熔化，获得亚熔盐液体；S2：将所述亚熔盐液体通过双流体雾化器进行雾化形成雾化液滴，利用压缩气体将所述雾化液滴带入流化床热解炉进行热解；S3：将步骤S2的热解产物通过集尘器进行收集，获得高振实密度多元氧化物前驱体材料。本发明将亚熔盐液体、双流体雾化和流化床热解相结合，实现了高振实密度多元氧化物前驱体的高效制备，且该前驱体元素分布均匀，粒径均一，纯度高，具有良好球形形貌。



1. 一种高振实密度多元氧化物前驱体的制备方法,其特征在于,具体包括:

S1:按照多元氧化物中各金属元素的化学计量比将含有结晶水的金属盐加入至送液装置中进行搅拌加热熔化,获得亚熔盐液体;

S2:将所述亚熔盐液体通过双流体雾化器进行雾化形成雾化液滴,利用压缩气体将所述雾化液滴带入流化床热解炉进行热解;

S3:将步骤S2的热解产物通过集尘器进行收集,获得高振实密度多元氧化物前驱体材料;

所述金属盐包括镍、钴和锰/铝的硝酸盐或/和氯化盐;所述化学计量比为镍、钴、锰/铝的化学计量比为 $x:y:z$ ,所述 $x:y:z$ 为 $(0.33\sim 1):(0\sim 0.33):(0\sim 0.33)$ ;所述亚熔盐液体还可掺杂有Al、Mg、Zr、Ti、Mo、W、B和P中的一种或多种;所述多元氧化物前驱体掺杂元素不超过5%;

所述多元氧化物前驱体为实心颗粒。

2. 根据权利要求1所述的高振实密度多元氧化物前驱体的制备方法,其特征在于,所述加热熔化温度为 $60\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的高振实密度多元氧化物前驱体的制备方法,其特征在于,所述雾化液滴粒径为 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的高振实密度多元氧化物前驱体的制备方法,其特征在于,所述压缩气体为氧气或空气中的一种。

5. 根据权利要求1所述的高振实密度多元氧化物前驱体的制备方法,其特征在于,所述流化床热解炉热解的工艺条件为:温度 $650\sim 950^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $10\sim 50\text{min}$ 。

## 高振实密度多元氧化物前驱体及其制备方法与制备系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粉体材料制备方法的技术领域,具体涉及高振实密度多元氧化物前驱体及其制备方法与制备系统。

### 背景技术

[0002] 随着温室效应的加剧和化石能源的枯竭,新能源的开发逐渐成为人们关注的热点。锂离子电池由于具有能量密度大、循环寿命长、安全性能好等一系列优点而被广泛的应用于便携式电子产品、储能器件及新能源汽车等领域。然而,为了满足新能源汽车续航里程的需求,需要锂离子电池具有更高的能量密度。层状结构镍基多元正极材料( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ,  $M=\text{Mn}, \text{Al}; x>0.6$ )具有高比容量和低成本等优势,被认为是最具发展潜力的锂离子动力电池正极材料之一。

[0003] 目前,商业化的镍基多元材料前驱体的制备方法主要为氢氧化物共沉淀法。该方法虽然可制得形貌可控、机械性能好的多元氧化物前驱体,但共沉淀过程流程冗长、操作复杂、合成条件较为严苛、材料成分均一性较差,生产成本低,这些缺点阻碍了其在大规模生产方面的应用。与传统的正极材料合成方法相比,喷雾热解法具有流程短、对原料适应性强、工序简单、产能大、生产效率高等诸多优点,有利于工业化生产。中国专利文献CN 106784780A公开了一种制备锂离子电池三元正极材料氧化物前驱体的方法,该方法以金属氯化物溶液为原料,通过超声喷雾热解快速制备了球形度良好的锂离子电池三元正极材料氧化物前驱体。然而,随着时代的发展,新能源汽车和智能电子设备的普及,锂离子电池能量密度和功率密度的需求越来越高。喷雾热解是一个快速的多相反应过程,热解过程中溶剂的快速蒸发会冲击一次颗粒致使所制备的材料往往为多孔或者空心结构,一次颗粒细小,导致材料的振实密度低,难以满足锂离子电池高能量密度的要求。因此,如何避免喷雾热解过程中前驱体形成多孔或空心结构,增大材料的一次颗粒,是喷雾热解法制备高振实密度镍基正极材料前驱体的关键所在。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,本发明根据无法获得高振实密度镍基材料的原因,采用含结晶水的金属盐通过直接熔化法获得亚熔盐液体,即高浓度的前驱体溶液,再利用压缩气体将亚熔盐液体通过双流雾化器进行雾化,并热解获得高振实密度的多元氧化物前驱体,该方法获得的前驱体为大粒径实心颗粒,振实密度高,且元素分布均匀,粒径均一。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明提供了高振实密度多元氧化物前驱体的制备方法,具体包括:

[0006] S1:按照多元氧化物中各金属元素的化学计量比将含有结晶水的金属盐加入至送液装置中进行搅拌加热熔化,获得亚熔盐液体;

[0007] S2:将所述亚熔盐液体通过双流雾化器进行雾化形成雾化液滴,利用压缩气体将所述雾化液滴带入流化床热解炉进行热解;

[0008] S3:将步骤S2的热解产物通过集尘器进行收集,获得高振实密度多元氧化物前驱体材料。

[0009] 进一步的,所述金属盐包括镍、钴和锰/铝的硝酸盐或/和氯化盐;所述化学计量比为镍、钴、锰/铝的化学计量比为 $x:y:z$ ,所述 $x:y:z$ 为 $(0.33\sim 1):(0\sim 0.33):(0\sim 0.33)$ ;所述亚熔盐液体还可掺杂有Al、Mg、Zr、Ti、Mo、W、B和P中的一种或多种;所述多元氧化物前驱体中掺杂元素不超过5%。

[0010] 进一步的,所述加热熔化温度为60-250℃,优选为80-180℃。所述亚熔盐液体含水率为1%-50%。

[0011] 进一步的,所述雾化液滴粒径为1-50 $\mu\text{m}$ 。

[0012] 进一步的,所述压缩气体为氧气或空气中的一种。

[0013] 进一步的,所述流化床热解炉热解的工艺条件为:温度650-950℃,时间为10-50min。

[0014] 基于同一发明构思,本发明提供了一种高振实密度多元氧化物前驱体的制备系统,所述制备系统具体包括集尘器、流化床、双流雾化器、加热器、过滤器、送风机、送液装置和排风机;

[0015] 所述流化床的底部设置有流化气体入口,所述流化气体入口依次连接加热器、过滤器和送风机;所述流化床的顶部设置有集尘器,用于对收集热解产物,所述集尘器连接有排风机;

[0016] 所述双流雾化器设置在流化床腔体的中心处,所述雾化器通过气管连接压缩气体,所述送液装置通过蠕动泵与双流雾化器连接。

[0017] 进一步的,所述双流雾化器的雾化喷头的喷嘴口径为0.5-2.0mm,优选为0.7-1.0mm。雾化喷头的最大喷射角度根据腔体的直径作适当调整,既要保证物料均匀分散在整个腔体内,又要防止喷射角度过大导致物料直接喷射至腔体内壁上造成有效反应物料的损失。

[0018] 进一步的,所述制备系统还包括尾气处理装置,所述尾气处理装置与排风机相接,用于除去热解过程产生的废气。

[0019] 进一步的,所述集尘器为布袋式收尘器或静电收尘器。所述流化床2腔体直径为0.1-5.0m,优选1.0~5.0;当腔体直径过小时,会导致喷头喷出的大量物料粘附在炉壁上,产生大量废料,不利于生产;所述送风机7功率为0.75-15Kw;所述送液装置8设有微波加热控温装置;所述压缩气体9为氧气或空气,优选为氧气;气体压力为0.4-0.7MPa。

[0020] 基于同一发明构思,本发明提供了一种高振实密度多元氧化物前驱体,所述高振实密度多元氧化物前驱体由上述制备方法制备获得。

[0021] 有益效果:

[0022] (1) 本发明将双流雾化同流化床热解相结合,实现了喷雾热解亚熔盐高效制备多元金属氧化物前驱体,有效解决了传统喷雾热解法制备粉体材料振实密度低的问题。其原理可能为:基于喷雾热解制备粉体材料的原理,增加雾化液滴内一次颗粒的数量,可有效提高所制备粉体材料的粒径及致密度,从而提高粉体材料的振实密度。本发明所采用的亚熔盐是介于水溶液与熔盐之间的非常规介质,利用亚熔盐这类高浓度介质作为喷雾热解原料,可显著增加雾化液滴内结晶核心的数量,并减少溶剂的挥发量,减缓对一次颗粒的冲

击,有助于形成大粒径实心颗粒。

[0023] (2) 本发明采用流化床对雾化液滴进行热解,能够有效延长反应物在热解炉内停留的时间,促进晶体生长,提高粉体材料的振实密度。同时较长的热解时间能使金属盐水解反应进行更充分,有效去除杂质离子( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HNO}_3^-$ 等),使得制备材料具有更高的纯度。本发明所采用的双流体雾化方式相较于传统的雾化方式(如超声雾化、静电雾化等),对原料适应性强,可实现高粘度、胶体、悬浊液等多种流体的雾化,效果良好。能够制得元素分布均匀,粒径均一,纯度高,具有良好球形形貌的多元前驱体材料。

[0024] (3) 本发明采用双流体雾化器可以实现溶液的高效雾化,且流化床热解炉可以提供更大的反应空间,同时热解大量固体颗粒。因而本发明相较于传统的喷雾热解法,具有更高的产率,可以实现镍基多元氧化物前驱体的快速制备,有利于推进镍基多元正极材料的大规模生产应用。

[0025] (4) 本发明所选用金属盐均为水合物,熔点低,浓度高,可在较低温度实现熔融,形成所需亚熔盐,有利于节省能耗,适合工业化应用。

## 附图说明

[0026] 图1为本发明实施例提供的一种高振实密度多元氧化物前驱体的制备系统的示意图。

[0027] 【附图标记说明】

[0028] 1、集尘器;2、流化床;3、雾化器;4、流化气体入口;5、加热器;6、过滤器;7、送风机;8、送液装置;9、压缩气体;10、排风机。

## 具体实施方式

[0029] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合具体实施例进行详细描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0030] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0031] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0032] 本发明提供的高振实密度多元氧化物前驱体的制备系统在制备前驱体的工艺流程为:

[0033] 步骤1炉体预热:打开加热器5升温至650-950 $^{\circ}\text{C}$ ,随后打开送风机7将空气经过滤器6过滤后通过流化气体入口4对流化床2腔体进行预热;

[0034] 步骤2加热熔化:按照多元氧化物中各金属元素的化学计量比称取含有结晶水的金属盐,并将金属盐置于送液装置8中,加热至60-250 $^{\circ}\text{C}$ ,熔化获得亚熔盐液体;

[0035] 步骤3喷雾热解:在压缩气体9的作用下通过雾化器3将亚熔盐液体喷入流化床2中,进行热解,生成多元氧化物前驱体;

[0036] 步骤4收尘:通过集尘器1将申请的多元氧化物前驱体进行收集,为通过排风机10排出,进行尾气处理或回收。

## [0037] 实施例1

[0038] 本实施例采用如图1所示的制备系统制备NCM三元正极前驱体,具体包括以下步骤:

[0039] 步骤1炉体预热:打开加热器5升温至800℃,随后打开送风机7将空气经过滤器6过滤后通过流化气体入口4对流化床2腔体进行预热,将流化床2腔体内的温度控制在800℃;

[0040] 步骤2加热熔化:将六水合氯化镍,六水合氯化钴,四水合氯化锰按一定的化学计量比称取共计500g,置于送液装置8中,加热至60-250℃,边熔化边搅拌形成均匀的亚熔盐液体;

[0041] 步骤3喷雾热解:待喷雾热解装置运行稳定后,将步骤二中得到亚熔盐液体通过蠕动泵以5L/h的速度注入双流体雾化器3中,同压缩空气9进行混合雾化,喷嘴口为0.75mm,气压为0.4MPa。雾化后的液滴在气压的作用下喷入流化床热解炉2中进行热解,热解温度为800℃,停留时间为30min。

[0042] 步骤4收尘:将步骤三得到的热解产物通过布袋收尘器1进行收集,尾气经由排风机10排出后进行处理或回收,待熔盐液体耗尽,继续喷入空气,15min后停炉,待温度降至常温,取下收尘器回收即得到所需高振实密度NCM前驱体材料。其获得的前驱体材料的振实密度值,详见表1。

[0043] 表1实施例1所得前驱体材料的振实密度

序号	镍钴锰摩尔比	熔化温度/°C	热解温度/°C	停留时间/min	振实密度/g/cm <sup>3</sup>
[0044] 1	0.8:0.1:0.1	50	800	30	2.03
2	0.9:0.05:0.05	100	800	30	2.30
3	0.92:0.04:0.04	150	800	30	2.35
[0045] 4	0.6:0.2:0.2	180	800	30	2.38
5	0.33:0.33:0.33	250	800	30	2.25

## [0046] 实施例2

[0047] 本实施例采用如图1所示的制备系统制备NCM622三元正极前驱体,具体包括以下步骤:

[0048] 步骤1炉体预热:打开加热器5升温至650-950℃,随后打开送风机7将空气经过滤器6过滤后通过流化气体入口4对流化床2腔体进行预热,将流化床2腔体内的温度控制在650-950℃;

[0049] 步骤2加热熔化:将六水合氯化镍,六水合氯化钴,四水合氯化锰按化学计量比为0.6:0.2:0.2称取共计500g,置于送液装置8中,加热至125℃,边熔化边搅拌形成均匀的亚熔盐液体;

[0050] 步骤3喷雾热解:待喷雾热解装置运行稳定后,将步骤二中得到亚熔盐液体通过蠕动泵以5L/h的速度注入双流体雾化器3中,同压缩空气9进行混合雾化,喷嘴口为0.75mm,气压为0.4MPa。雾化后的液滴在气压的作用下喷入流化床热解炉2中进行热解,热解温度为650-950℃,停留时间为1-180min。

[0051] 步骤4收尘:将步骤三得到的热解产物通过布袋收尘器1进行收集,尾气经由排风

机10排出后进行处理或回收,待熔盐液体耗尽,继续喷入空气,15min后停炉,待温度降至常温,取下收尘器回收即得到所需高振实密度三元掺杂型前驱体材料。其获得的前驱体材料的振实密度,详见表2。

[0052] 表2实施例2所得前驱体材料的振实密度

序号	掺杂元素及摩尔比例	熔化温度/°C	热解温度/°C	停留时间/min	振实密度/g/cm <sup>3</sup>
1	Al 0.5%	125	650	1	1.56
2	Mg 1%	125	750	25	2.05
[0053] 3	Zr 1.5%	125	800	50	2.42
4	Ti 1.2%	125	850	75	2.40
5	Mo 0.2%	125	900	100	2.30
6	W 5%	125	950	140	2.30
[0054] 7	B 0.1%	125	775	180	2.31

[0055] 实施例3

[0056] 本实施例采用如图1所示的制备系统制备Al掺杂的NCM811三元正极前驱体,具体包括以下步骤:

[0057] 步骤1炉体预热:打开加热器5升温至850°C,随后打开送风机7将空气经过滤器6过滤后通过流化气体入口4对流化床2腔体进行预热,将流化床2腔体内的温度控制在850°C;

[0058] 步骤2加热熔化:将六水合氯化镍,六水合氯化钴,四水合氯化锰按化学计量比为0.85:0.1:0.05称取共计500g,置于送液装置8中,加热至150°C,边熔化边搅拌形成均匀的亚熔盐液体;

[0059] 步骤3喷雾热解:待喷雾热解装置运行稳定后,将步骤二中得到亚熔盐液体通过蠕动泵以5L/h的速度注入双流体雾化器3中,同压缩空气9进行混合雾化,喷嘴口为0.75mm,气压为0.4MPa。雾化后的液滴在气压的作用下喷入流化床热解炉2中进行热解,热解温度为850°C,停留时间为40min。

[0060] 步骤4收尘:将步骤三得到的热解产物通过布袋收尘器1进行收集,尾气经由排风机10排出后进行处理或回收,待熔盐液体耗尽,继续喷入空气,15min后停炉,待温度降至常温,取下收尘器回收即得到所需高振实密度三元掺杂型前驱体材料,其振实密度为2.41g/cm<sup>3</sup>。

[0061] 根据上述实施例及其获得的前驱体材料的振实密度可知,其最高可达2.42g/cm<sup>3</sup>,可知通过本发明的制备方法获得多元氧化物前驱体具有高振实密度,可以满足锂电池正极材料的需求,且该制备方法简单,可以实现镍基多元氧化物前驱体的快速制备,有利于推进镍基多元正极材料的大规模生产应用。

[0062] 以上所述实施例,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明的技术范围内,根据本发明的技术方案及其构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围内。

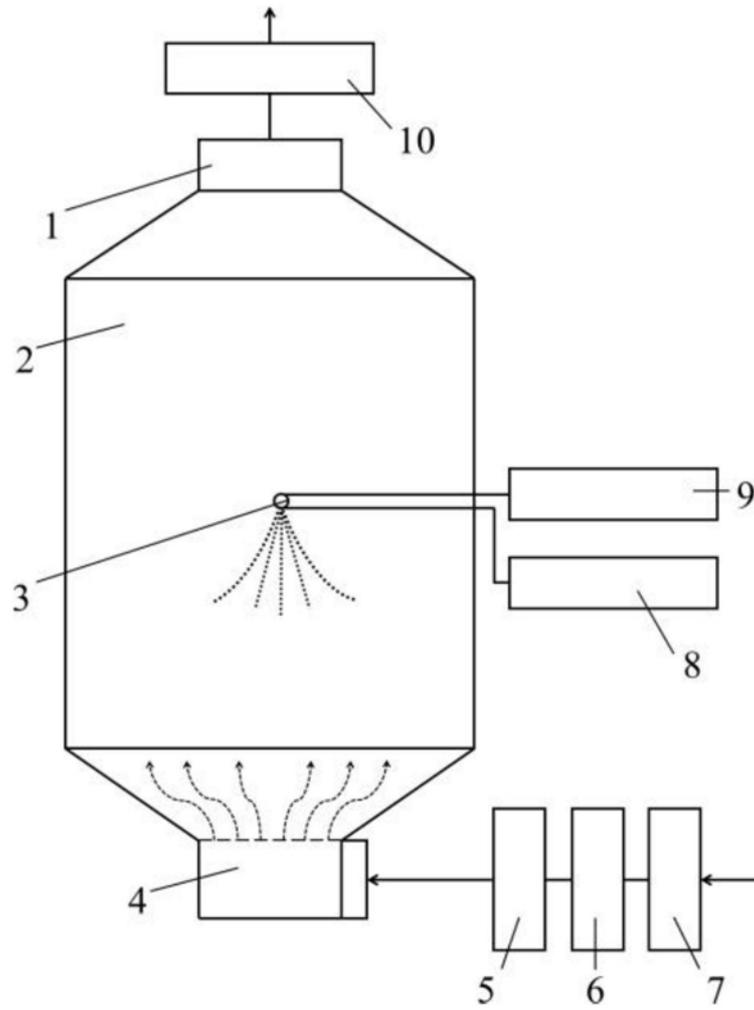


图1