



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113683130 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202111244530.7

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.10.26

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 金驰能源材料有限公司

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

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 侯鑫宇 刘宙 张海艳 胡志兵
黎力 孟立君 张娉婷

(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

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

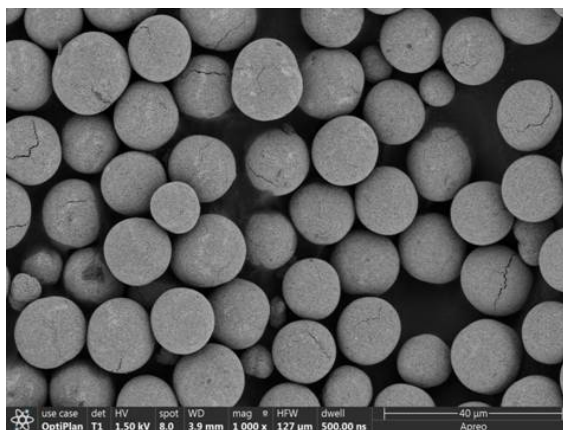
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

钠、硫杂质含量低的富镍大粒径三元前驱体的
制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池材料技术领域,具体涉及一种钠、硫杂质含量低的富镍大粒径三元前驱体的制备方法。本发明通过控制pH降低速率及pH降低幅度来切换成核及晶体生长阶段,在成核阶段形成细小颗粒的疏松团聚体。将pH值降低至目标范围后,前驱体开始转换为晶体生长阶段,后续新生成的沉淀物将在原有的二次颗粒上生长。共沉淀得到的前驱体,存在从颗粒表面至内核径向的裂纹,在洗涤过程中为杂质离子的去除提供了通道,使得颗粒内部的 Na^+ 及 SO_4^{2-} 得以有效去除。在陈化过程中,将上层清液与洗涤后的前驱体混合,通入碱液进行陈化反应,前驱体表面颗粒裂纹得到修复。该前驱体经混锂烧结成正极材料后,无开裂现象。



1. 一种钠、硫含量较低的富镍大粒径三元前驱体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1,根据分子式 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 配制一定浓度的镍、钴、锰混合盐溶液,其中 $0.8 \leq x < 1, 0.05 \leq y < 0.2$;配制络合剂溶液和沉淀剂溶液;

步骤S2,在反应釜中加入纯水、络合剂溶液、沉淀剂溶液,配制成反应釜底液;所述反应釜底液的pH值为11.0~13.0;向反应釜通入氮气,将配制好的镍、钴、锰混合盐溶液与络合剂溶液、沉淀剂溶液并流通入反应釜中,进行成核反应阶段;所述成核反应阶段保持反应体系的pH值为10.0~12.0;0.5~1.5h后降低反应体系pH值至9.5~11.0,并提高向反应釜中加入的镍、钴、锰混合盐溶液的流量进行晶体生长阶段,当反应料浆的粒度D50达到10~18 μm 时,停止进料;

步骤S3,将步骤S2反应得到的符合粒度要求的反应料浆转至陈化槽静置,分离上层清液与沉淀物;

步骤S4,将步骤S3所述的沉淀物进行碱浸处理,洗涤后,再与步骤S3所述的上层清液转至陈化槽,加入碱液调节pH值进行陈化;

步骤S5,过滤、洗涤、烘干,得到D50为10~18 μm 、钠含量 $\leq 100\text{ppm}$ 、硫含量 $\leq 800\text{ppm}$ 的富镍大粒径三元前驱体。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1所述的配制镍、钴、锰混合盐溶液的盐为镍、钴、锰的硫酸盐;镍、钴、锰混合盐溶液中总的金属离子浓度为1.0~5.0mol/L;络合剂溶液的质量分数为15~30%;沉淀剂溶液的质量分数为20~35%。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2所述的成核反应阶段和所述的晶体生长阶段的反应温度均为40~70 $^{\circ}\text{C}$,反应体系的氨水浓度为2~15g/L。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2所述的降低反应体系pH值至9.5~11.0的过程中,pH值的降低速率为每小时不超过0.5。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2所述的成核反应阶段的镍、钴、锰混合盐的流量为20~60ml/min。

6. 如权利要求1或5所述的制备方法,其特征在于,步骤S2所述的晶体生长阶段的镍、钴、锰混合盐溶液的流量的提高次数为1~5次。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,每次提高的镍、钴、锰混合盐溶液的流量为前一次流量的20~100%。

8. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S4所述的碱浸处理所用碱液为氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠溶液的一种或几种,碱液的质量分数为2~10%,碱浸温度为50~80 $^{\circ}\text{C}$,碱浸时间为30~60min。

9. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S4所述的陈化工艺参数为:搅拌线速度为1~3m/s,陈化温度为55~70 $^{\circ}\text{C}$,陈化pH值为10.5~11.5,陈化时间为12~48h。

10. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S5中,洗涤时,采用纯水进行洗涤,洗涤终点的pH值为8.0~9.0;脱水后控制物料的含水率为20%以下;干燥时,烘干温度为90~150 $^{\circ}\text{C}$,烘干后物料的含水率为0.1~0.8%。

钠、硫杂质含量低的富镍大粒径三元前驱体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,具体涉及一种钠、硫杂质含量低的富镍大粒径三元前驱体的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有环保、能量密度高、输出功率大、充电效率高、循环性能优越以及无记忆效应等优点,被当成是绿色环保电池的首选,在实现碳达峰碳中和战略目标中承担重要角色。高能量、高密度是未来锂离子电池发展的重要方向,高镍锂离子电池由于其较高理论单位克容量,在动力电池的应用领域受到青睐。三元正极材料是锂离子电池的关键材料,三元前驱体则直接决定了三元正极材料的核心理化性能,前驱体的一次颗粒形貌、内部结构、杂质含量都将会对正极材料产生深远影响。

[0003] 目前工业上成熟的三元前驱体制备工艺通常采用共沉淀法,其所用的金属盐原料多为硫酸盐,沉淀剂为氢氧化钠溶液。在共沉淀反应过程中,硫酸盐溶液与氨水溶液络合后,与氢氧化钠溶液发生沉淀反应生成一次颗粒,通过控制共沉淀反应过程的温度、pH值、搅拌速率、进料流量等条件将一次颗粒团聚成类球型二次颗粒,随着沉淀反应的进一步进行其二次颗粒逐步长大,而在此合成反应中将会产生大量的 Na^+ 及 SO_4^{2-} ,这些杂质元素一部分会在二次颗粒长大过程中不断被吸附并包裹在颗粒内部。而这些杂质离子在前驱体制备过程中如若未去除,在后续的正极材料烧结过程中仍能够继续保存,对正极材料循环及容量性能均有较大的负面影响。

[0004] 对于前驱体杂质钠、杂质硫的去除,工业上大多采用的方法为热碱、热纯水分步洗涤的方法。粒径相对较小的前驱体,其被吸附在内部的杂质含量相对较少,且通过洗涤工艺可以去除表面及颗粒内部吸附的钠硫杂质,因此目前小粒径产品可达到 $\text{Na} \leq 50\text{ppm}$ 、 $\text{S} \leq 600\text{ppm}$ 的水平,而大粒径前驱体,由于内部有着更多的杂质吸附量,且颗粒内部杂质难以通过洗涤去除,其杂质水平大多在 $\text{Na} 200\text{ppm}$ 、 $\text{S} 1500\text{ppm}$ 左右。授权公告号为CN107459069B的专利文献中公开了一种降低镍钴铝前驱体硫含量的方法,该专利是将制得的镍钴铝前驱体料浆去除母液后,转至带有搅拌的洗涤釜中,加入碱液并维持搅拌进行一定次数的浆洗,其洗涤釜浆液搅拌采用三层搅拌桨,最底层为推进式搅拌桨。公开号为CN112591808A的专利文献通过“晶种制备-晶种生长-停止反应-提高pH-溶液置换-开启反应-颗粒生长达目标值-停止反应-提高pH-溶液置换-压滤洗涤-干燥除磁”多段步骤,在合成反应过程中持续置换母液以降低反应釜溶液中的杂质含量,达到去除前驱体钠硫杂质的效果,但该方法只是降低了上清液中的杂质含量,并无法有效减少被包裹在前驱体内部的 Na^+ 及 SO_4^{2-} ,且置换的母液中含有大量的游离镍,存在破坏反应平衡降低结晶性的问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本发明所要解决的技术问题是,提供一种钠、硫含量较低的富镍大粒径三元前驱体的制备方法,该方法制备的大粒径前驱体通过常规的碱、水洗

能够有效减少前驱体内部及表面杂质钠、硫含量。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明采用以下技术方案:

钠、硫含量较低的富镍大粒径三元前驱体的制备方法,包括以下步骤:

步骤S1,根据分子式 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 配制一定浓度的镍、钴、锰混合盐溶液,其中 $0.8 \leq x < 1, 0.05 \leq y < 0.2$;配制络合剂溶液和沉淀剂溶液;

步骤S2,在反应釜中加入纯水、络合剂溶液、沉淀剂溶液,配制成反应釜底液;所述反应釜底液的pH值为11.0~13.0;向反应釜通入氮气,将配制好的镍、钴、锰混合盐溶液与络合剂溶液、沉淀剂溶液并流通入反应釜中,进行成核反应阶段;所述成核反应阶段保持反应体系的pH值为10.0~12.0;0.5~1.5h后降低反应体系pH值至9.5~11.0,并提高向反应釜中加入的镍、钴、锰混合盐溶液的流量进行晶体生长阶段,当反应料浆的粒度D50达到10~18 μm 时,停止进料;

步骤S3,将步骤S2反应得到的符合粒度要求的反应料浆转至陈化槽静置后,分离上层清液与沉淀物;

步骤S4,将步骤S3所述的沉淀物进行碱浸处理,洗涤后,再与步骤S3所述的上层清液转至陈化槽,加入碱液调节pH值进行陈化;

步骤S5,过滤、洗涤、烘干,得到钠、硫含量较低的富镍大粒径三元前驱体。

[0007] 本发明通过上述方法制备得到的富镍大粒径三元前驱体为一次颗粒团聚成二次颗粒的球形前驱体,D50为10~18 μm ,粒度分布集中,存在内核及外壳,且外壳呈放射状,杂质Na含量 $\leq 100\text{ppm}$,S含量 $\leq 800\text{ppm}$ 。

[0008] 进一步地,上述制备方法中,步骤S1所述的配制镍、钴、锰混合盐溶液的盐为镍、钴、锰的硫酸盐;镍、钴、锰混合盐溶液中总的金属离子浓度为1.0~5.0mol/L;络合剂溶液的质量分数为15~30%;沉淀剂溶液的质量分数为20~35%。

[0009] 进一步的,沉淀剂为氢氧化钠,络合剂为氨水。

[0010] 进一步的,上述制备方法中,步骤S2所述的成核反应阶段和所述的晶体生长阶段的反应温度均为40~70 $^{\circ}\text{C}$,反应体系的氨水浓度维持在2~15g/L。

[0011] 进一步的,上述制备方法中,步骤S2所述的降低反应体系pH值至9.5~11.0的过程中,pH值的降低速率为每小时不超过0.5。

[0012] 进一步的,上述制备方法中,步骤S2所述的晶体生长阶段的镍、钴、锰混合盐的流量的提高次数为1~5次。进一步的,每次提高的镍、钴、锰混合盐溶液的流量为前一次流量的20~100%。

[0013] 进一步的,上述制备方法中,步骤S2所述的成核反应阶段的镍、钴、锰混合盐的流量为20~60ml/min。

[0014] 进一步的,上述制备方法中,步骤S4所述的碱浸处理所用碱液为氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠溶液的一种或几种,碱液的质量分数为2~10%,碱浸温度为50~80 $^{\circ}\text{C}$,碱浸时间为30~60min。

[0015] 进一步的,上述制备方法中,步骤S4所述的陈化工艺参数为:搅拌线速度为1~3m/s,陈化温度为55~70 $^{\circ}\text{C}$,陈化pH值为10.5~11.5,陈化时间为12~48h。

[0016] 进一步的,上述制备方法中,步骤S5中,洗涤时,采用纯水进行洗涤,洗涤终点的pH值为8.0~9.0;脱水后控制物料的含水率为20%以下;干燥时,烘干温度为90~150 $^{\circ}\text{C}$,烘干后

物料的含水率为0.1-0.8%。

[0017] 本发明在步骤S2的反应过程中,通过控制pH降低速率及pH降低幅度来切换成核及晶体生长阶段,在成核阶段形成细小颗粒的疏松团聚体,作为内核。将pH值降低至目标范围9.5~11.0后,前驱体开始转换为晶体生长阶段,后续新生成的沉淀物将在原有的二次颗粒上生长,进一步形成一层外壳,再通过多次调节金属盐流量来保证二次颗粒尺寸生长速率,使得前驱体外壳呈现出放射状。

[0018] 步骤S2制备得到的前驱体,存在从颗粒表面至内核径向的裂纹,同时颗粒外壳呈放射状,在洗涤过程中为杂质离子的去除提供了通道,使得颗粒内部的 Na^+ 及 SO_4^{2-} 得以有效去除。

[0019] 在步骤S4的陈化过程中,将上层清液与洗涤后的前驱体混合,通入一定量的碱液进行陈化反应,使得母液中的小颗粒溶解及大颗粒生长,前驱体表面颗粒裂纹得到修复,该前驱体经混锂烧结成正极材料后,无开裂现象。

[0020] 此外,本发明的制备方法中,前驱体经过二次洗涤,首次洗涤时由于前驱体结构的特殊性,水洗用水量较少,在首次洗涤后进行的陈化反应新引入的钠硫杂质较少,第二次洗涤只需要少量的水进行洗涤。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

(1) 本发明提供一种富镍大粒径三元前驱体的制备方法,能有效降低前驱体材料内部及表面的 Na^+ 及 SO_4^{2-} ,制备得到Na含量 $\leq 100\text{ppm}$,S含量 $\leq 800\text{ppm}$ 的大粒径前驱体,其杂质含量远低于目前同类产品水平,产品品质高。

[0022] (2) 本发明在前驱体结构的调整以及开裂-洗涤-修复降低产品杂质含量过程中,利用了反应过程中过滤出来的母液,实现了物料的二次利用,经济性更好。

[0023] (3) 本发明提供的技术方案未引入任何其他物料与设备,通过流量调整与陈化工艺优化实现了大粒径高镍核壳结构三元前驱体的制备,适用于目前的间歇式工艺并进行规模化生产。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1步骤S2得到的大粒径 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体的扫描电镜图。

[0025] 图2为本发明实施例1最终制备得到的大粒径 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体的扫描电镜图。

[0026] 图3为本发明实施例1最终制备得到的大粒径 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体的剖面扫描电镜图。

[0027] 图4为本发明实施例1制备得到的正极材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的扫描电镜图。

具体实施方式

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案和有益技术效果更加清晰明白,以下结合附图和具体实施方式对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的具体实施方式仅仅是为了解释本发明,并不是为了限定本发明。

[0029] 实施例1

本实施例包括以下具体步骤：

步骤S1,根据分子式 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 中各金属离子比例配制总金属离子浓度为2mol/L的镍、钴、锰混合盐溶液；配制质量分数为32%的氢氧化钠溶液；配制质量分数为20%的氨水溶液。

[0030] 步骤S2,在100L反应釜中加入纯水、氨水溶液、氢氧化钠溶液,调节pH值至11.50,调节氨水浓度至10.0g/L,并通入氮气保护,成核阶段反应过程中,向反应釜中以40ml/min的流量注入镍、钴、锰混合盐溶液,并通入络合剂溶液与沉淀剂溶液,维持反应体系pH至 11.50 ± 0.05 ,维持反应体系氨水浓度 $10.0 \pm 0.5\text{g/L}$,控制反应温度为 65°C ,1h后以每小时降低0.30的pH值的速率降低反应体系pH值至10.60,并控制pH值在 10.60 ± 0.05 的范围内进行晶体生长阶段反应,待反应浆料D50至 $7\mu\text{m}$ 后将镍、钴、锰金属盐溶液流量提升至80ml/min,待D50反应至 $11\mu\text{m}$ 后将镍、钴、锰混合盐溶液流量提升至120ml/min,待D50反应至 $13\mu\text{m}$ 后将镍、钴、锰混合盐溶液流量提升至160ml/min,当反应料浆D50达到 $15\mu\text{m}$ 时,停止进料。

[0031] 步骤S3,将步骤S2所得料浆转至陈化槽静置沉淀后,抽出上层清液A密封保存,向剩余物料中加入质量分数为5%的氢氧化钠溶液,并在温度 80°C 下碱浸60min。

[0032] 步骤S4,将步骤S3得到的物料泵入离心机,用纯水洗涤至 $\text{pH} < 9.5$ 后甩干,再将物料与步骤S3所得上层清液A转至陈化槽,加入氢氧化钠溶液调节pH至 11.00 ± 0.03 ,陈化过程中搅拌线速度为1.5m/s,陈化温度为 65°C ,陈化12h。

[0033] 步骤S5,将陈化处理过的物料泵入离心机,用纯水洗涤至 $\text{pH} < 9.5$ 后甩干,再将物料于 100°C 烘干后得到 $\text{D50} = 14.9\mu\text{m}$ 、Na含量为78ppm、S含量为720ppm的低杂质富镍大粒径三元前驱体。

[0034] 图1为本发明实施例1步骤S2得到的大粒径 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体的扫描电镜图,从图中可以明显看出前驱体具备裂纹。

[0035] 图2为本发明实施例1所得最终产品大粒径 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体的扫描电镜图,裂纹得以修复。

[0036] 图3为本发明实施例1所得最终产品大粒径 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体的剖面电镜图,可以看出前驱体具有内核和外壳,外壳呈放射状。

[0037] 图4为本实施例所得最终产品 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体混锂烧结后的正极材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的扫描电镜图。从图中可以看出,正极材料并未有开裂现象。

[0038] 总的来说,经合成反应后的前驱体表面均有一定裂纹,经过陈化处理后裂纹得以修复,并在混锂烧结成正极材料后未发生开裂现象,同时该前驱体存在内核及外壳,且外壳呈明显的放射状。

[0039] 实施例2

本实施例包括以下步骤：

步骤S1,根据分子式 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.04}(\text{OH})_2$ 中金属离子比例配制总金属离子浓度为2mol/L的镍、钴、锰混合盐溶液,配制质量分数为28%的氢氧化钠溶液,配制质量分数为25%的氨水溶液；

步骤S2,在100L反应釜中加入纯水、氨水溶液、氢氧化钠溶液,调节pH值至11.70,调节氨水浓度至7.0g/L,并通入氮气保护,成核阶段反应过程中,向反应釜中以30ml/min的流量注入镍、钴、锰混合盐溶液,并通入络合剂溶液与沉淀剂溶液,维持反应体系pH值为

11.70±0.05,维持反应体系氨水浓度为7.0±0.5g/L,控制反应温度60℃,1.5h后以每小时降低0.40的pH值的速率降低反应体系pH值至10.30,并控制pH值在10.50±0.05的范围内进行晶体生长阶段反应,待D50反应至5μm后将镍、钴、锰混合盐溶液流量提升至40ml/min,待D50反应至8μm后将镍、钴、锰金属盐溶液流量提升至80ml/min,当反应料浆D50达到10.5μm时,停止进料;

步骤S3,将所得料浆转至陈化槽静置沉淀后,抽出上层清液B密封保存,向剩余物料中加入质量分数为8%的氢氧化钠溶液,并维持温度80℃碱浸60min;

步骤S4,将步骤S3得到的物料泵入离心机,利用纯水洗涤至pH<9.5后甩干,再将物料与步骤S3所得上层清液B转至陈化槽,加入氢氧化钠溶液调节pH值至10.80±0.03,维持搅拌线速度为3.0m/s,陈化温度为60℃,陈化24h;

步骤S5,将陈化处理过的物料泵入离心机,利用纯水洗涤至pH<9.5后甩干,再将物料100℃烘干后得到D50=10.5μm、Na含量为55ppm、S含量为640ppm的低杂质富镍大粒径三元前驱体。

[0040] 实施例3

本实施例包括以下步骤:

步骤S1,根据分子式 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 中金属离子比例配制总金属离子浓度为2mol/L的镍、钴、锰混合盐溶液,配制质量分数为20%的氢氧化钠溶液,配制质量分数为20%的氨水溶液;

步骤S2,在100L反应釜中加入纯水、氨水溶液、氢氧化钠溶液,调节pH值至11.30,调节氨水浓度至5.0g/L,并通入氮气保护;成核阶段反应过程中,向反应釜中以50ml/min的流量注入镍、钴、锰混合盐溶液,并通入络合剂溶液与沉淀剂溶液,维持反应体系pH值为11.30±0.05,维持反应体系氨水浓度为5.0±0.5g/L,控制反应温度为70℃,1h后以每小时降低0.30的pH值的速率降低反应体系pH值至10.30,并控制在10.30±0.05进行晶体生长阶段反应,待D50反应至7μm后将镍、钴、锰混合盐溶液流量提升至80ml/min,当反应料浆D50达到10.5μm时,停止进料;

步骤S3,将所得料浆转至陈化槽静置沉淀后,抽出上层清液C密封保存,向剩余物料中加入质量分数为5%的氢氧化钠溶液,并维持温度80℃碱浸60min;

步骤S4,将步骤S3得到的物料泵入离心机,利用纯水洗涤至pH<9.5后甩干,再将物料与步骤S3所得清液C转至陈化槽,加入氢氧化钠溶液调节pH值至11.00±0.03,维持搅拌线速度为3.0m/s,陈化温度为70℃,陈化48h;

步骤S5,将陈化处理过的物料泵入离心机,利用纯水洗涤至pH<9.5后甩干,再将物料于100℃烘干后得到D50=10.5μm、Na含量为88ppm、S含量为766ppm的低杂质富镍大粒径三元前驱体。

[0041] 以上所述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,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以作出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

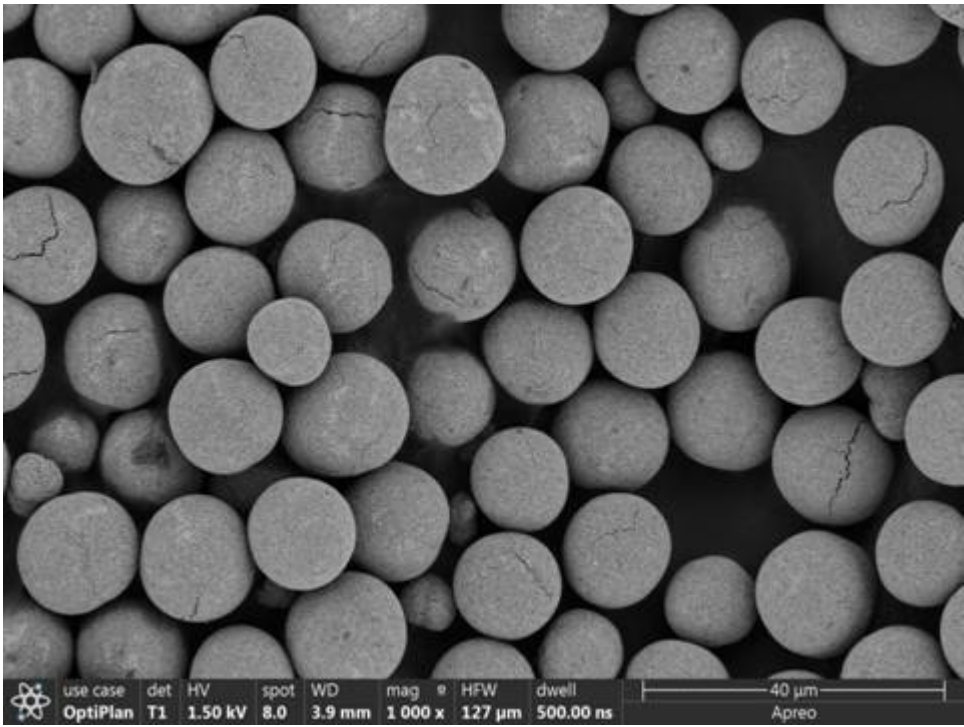


图1

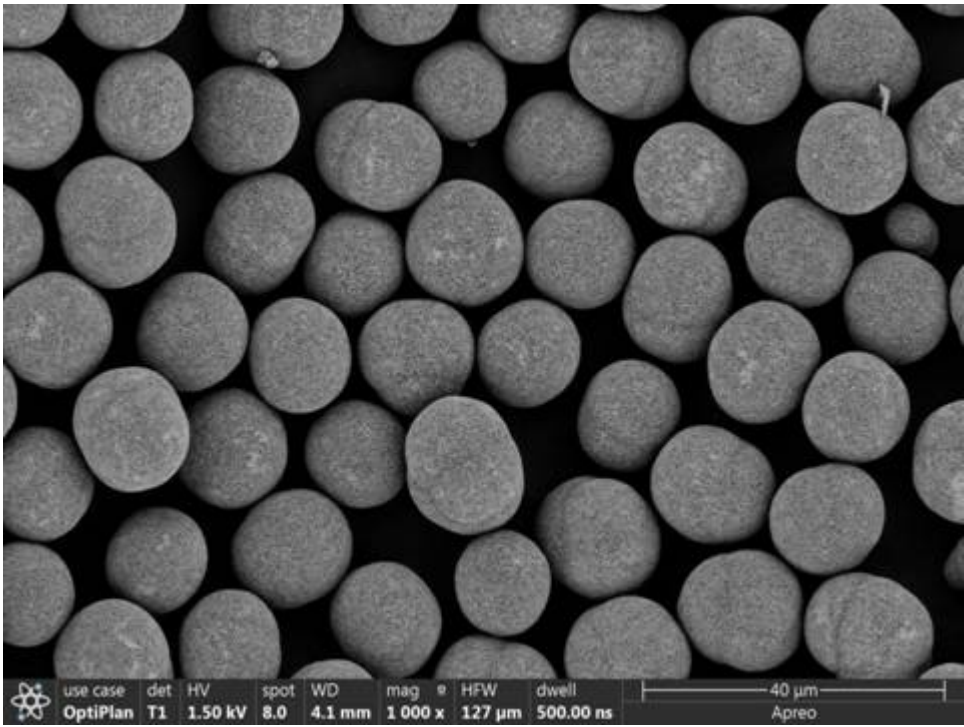


图2

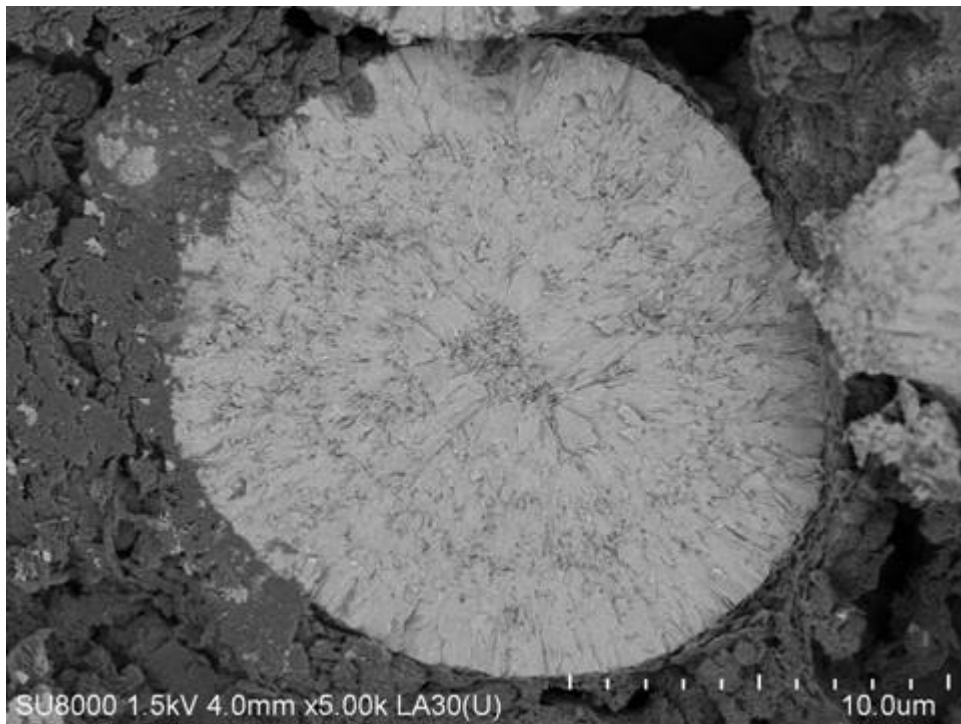


图3



图4