

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年1月9日 (09.01.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/007176 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01G 53/00 (2006.01) [CN/CN]; 中国浙江省嘉兴市桐乡市经济开发区
梧桐东路18号, Zhejiang 314500 (CN).
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/091008 (72) 发明人: 王娟(WANG, Juan); 中国浙江省衢州市
高新技术产业园区廿新路18号9幢1号, Zhejiang
324000 (CN)。高炯信(KO, Hyoungshin); 中国浙
江省衢州市高新技术产业园区廿新路18号9幢1
号, Zhejiang 324000 (CN)。邱天(QIU, Tian); 中
国浙江省衢州市高新技术产业园区廿新路18号
9幢1号, Zhejiang 324000 (CN)。梁二倩(LIANG,
Erqian); 中国浙江省衢州市高新技术产业园区
廿新路18号9幢1号, Zhejiang 324000 (CN)。沈
震雷(SHEN, Zhenlei); 中国浙江省衢州市高新技
术产业园区廿新路18号9幢1号, Zhejiang 324000
(CN)。朱玉华(ZHU, Yuhua); 中国浙江省衢州市
高新技术产业园区廿新路18号9幢1号, Zhejiang
324000 (CN)。周勤俭(ZHOU, Qinjian); 中国浙
- (22) 国际申请日: 2019年6月13日 (13.06.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810711813.X 2018年7月3日 (03.07.2018) CN
- (71) 申请人: 华友新能源科技(衢州)有
限公司(HUAYOU NEW ENERGY TECHNOLOGY
(QUZHOU) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省衢
州市高新技术产业园区廿新路18号9幢1号,
Zhejiang 324000 (CN)。浙江华友钴业股份有
限公司(ZHEJIANG HUAYOU COBALT CO., LTD.)

(54) Title: ULTRA-SMALL PARTICLE SIZE NICKEL-COBALT-MANGANESE HYDROXIDE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种超小粒径镍钴锰氢氧化物及其制备方法

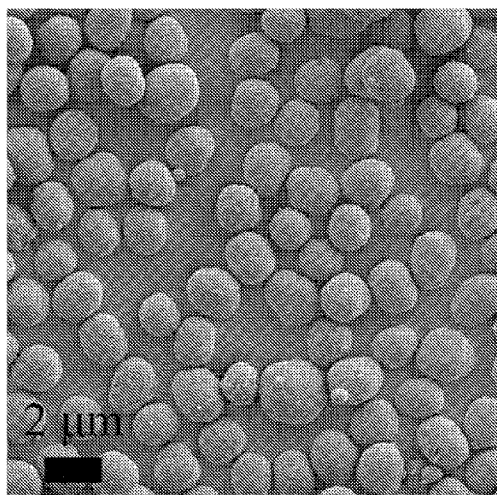


图 2

(57) Abstract: Provided is ultra-small particle size nickel-cobalt-manganese hydroxide, and a preparation method therefor. The method comprises: preparing a mixed metal salt solution, and adding an ammonia-free nitrogen complexing agent to the mixed metal salt solution; preparing a sodium hydroxide solution as a precipitating agent; adding a base solution to a reaction kettle, and introducing nitrogen gas to implement atmospheric protection, maintaining the nitrogen gas protection throughout the entire reaction process; starting to stir, and simultaneously adding the prepared mixed solution of mixed metal salt solution and ammonia-free nitrogen complexing agent and the nitrogen hydroxide solution to the reaction kettle for reaction. The obtained precursor D50 can reach 2.0 μm or less and maintain high dispersibility, and can be used for preparing a high power monocrystalline ternary positive electrode material, and can also be used for preparing an ultra-small particle secondary spherical particle ternary positive electrode material, used in a system blending large and small particles.

(57) 摘要: 提供一种超小粒径镍钴锰氢氧化物及其制备方法。该方法包括: 配制混合金属盐溶液, 在混合金属盐溶液中添加无氨氮络合剂; 配制氢氧化钠溶液作为沉淀剂; 向反应釜中加入底液, 并通入氮气进行气氛保护, 且在整个反应过程中保持氮气保护; 开启搅拌, 将配置好的混合金属盐溶液和无氨氮络合剂的混合溶液、氢氧化钠溶液并流加入反应釜中进行反应。制备得到的前驱体D50可达到2.0μm以下, 并保持高分散性; 可用于制备高功率的单晶三元正极材料, 也可用于制备超小粒径二次球形颗粒三元正极材料, 用于大小颗粒掺混体系。



WO 2020/007176 A1

江省衢州市高新技术产业园区廿新路18号9幢1号, Zhejiang 324000 (CN)。 陈要忠(CHEN, Yaozhong); 中国浙江省衢州市高新技术产业园区廿新路18号9幢1号, Zhejiang 324000 (CN)。

(74) 代理人: 浙江翔隆专利事务所(普通合伙)(ZHEJIANG SHINE PATENT OFFICE (GENERAL PARTNER)); 中国浙江省杭州市江干区民心路100号万银国际大厦34层张建青, Zhejiang 310016 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

说明书

一种超小粒径镍钴锰氢氧化物及其制备方法

技术领域

本发明属于锂离子电池三元正极材料前驱体领域，特别是一种超小粒径镍钴锰氢氧化物及其制备方法。

背景技术

锂离子电池作为一种新型的绿色电源，已广泛的应用于 3C 数码电子产品、电动工具、电动车、储能等领域。目前，镍钴锰酸锂在能量密度、放电电压、循环性能、热稳定性、自放电、成本等方面表现出优良的综合性能，现已逐渐成为电动车用锂离子电池的主流正极材料。

目前最广泛使用的镍钴锰酸锂正极材料是由小晶粒团聚而成的二次球形颗粒，由于小晶粒之间存在一定的间隙，使该材料存在压实低、且二次球形颗粒正极材料在电池制造过程中存在颗粒易碎裂、锂离子传递效率较低等问题，进而影响电池的电化学性能。相较而言，单晶型镍钴锰酸锂正极材料具有较高的锂离子传递效率，减少材料与电解液之间的界面反应，从而提高电池的倍率性能和循环性能。使用较大粒径的二次球形颗粒镍钴锰氢氧化物前驱体较难烧结成单晶颗粒，而使用小粒径的二次球形颗粒镍钴锰氢氧化物前驱体则很容易制备出单晶型镍钴锰酸锂正极材料。

另一方面，二次球形颗粒在堆积时，颗粒之间不能避免地存在一定孔隙，使电极的压实密度偏低。针对这一问题的另一种解决思路是将不同粒度范围的大小颗粒进行掺混搭配使用。而超小粒径二次球形颗粒的掺混可有效填充更小尺寸的孔隙，进而改善压实密度低的问题。

现有工艺及技术已能实现 $D_{50}=2\sim 5\mu\text{m}$ 的二次球形镍钴锰氢氧化物前驱体，如：中国专利申请号 201310142370.4 采用双络合剂和聚乙二醇等分散剂控制前驱体粒度；中国专利申请号 201410154847.5 采用氨络合体系，并配合使用精密过滤管以提高反应过程中浆料的固含量，制备了 $D_{50}=2\sim 3\mu\text{m}$ 的前驱体；中国专利申请号 201611041988.1 采用氨络合体系，

说明书

并配合添加剂分散晶核，制备了 $D_{50}=2\sim 3\mu\text{m}$ 的前驱体。但在现有合成体系中制备 $D_{50}<2\mu\text{m}$ 且分散性良好的前驱体，仍具有很大的技术难度。

此外，根据已有报道及实践证实，前驱体中硫含量较高会严重影响所制成的正极材料的电化学性能。目前最好的技术能将前驱体中硫含量控制在大约 1000ppm 左右（CN201410334402.5、CN201611041988.1）。因此，如何制备更低硫含量的前驱体，同时降低前驱体洗涤生产成本则具有非常重要的意义。

因此，开发一种新方法用于制备具有 $D_{50}<2\mu\text{m}$ 、分散性良好、超低硫的球形颗粒镍钴锰氢氧化物前驱体具有很大的价值。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的不足，提供一种 $D_{50}<2\mu\text{m}$ 、分散性良好的镍钴锰氢氧化物的制备方法，得到的镍钴锰氢氧化物可用于制备高功率的单晶三元正极材料。

为此，本发明采用如下的技术方案：一种超小粒径镍钴锰氢氧化物的制备方法，其包括步骤：

1) 选用镍、钴、锰可溶性盐为原料，按照所需镍钴锰氢氧化物中镍、钴、锰的摩尔比例，配制混合金属盐溶液，在混合金属盐溶液中添加无氨氮络合剂；配制氢氧化钠溶液作为沉淀剂；

2) 向反应釜中加入底液，并通入氮气进行气氛保护，且在整个反应过程中保持氮气保护；

3) 开启搅拌，将步骤 1) 中配置好的混合金属盐溶液和无氨氮络合剂的混合溶液、氢氧化钠溶液并流加入反应釜中进行反应，调控氢氧化钠溶液流量使 pH 值为 10.50~12.50、温度为 45~70℃；当检测到反应釜内物料的 D_{50} 达到 1.4~2.0 μm 时，停止进料，继续搅拌陈化 1~2 小时；

4) 将陈化后的物料加入到装有微孔精密过滤管的抽滤洗涤设备中进行抽滤洗涤，将洗涤好的物料压滤脱去水分，然后干燥、过筛、除磁后即得到 $<2\mu\text{m}$ 的球形颗粒镍钴锰氢氧

说明书

化物。

所述镍钴锰氢氧化物化学通式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ，且 $0.2 \leq x \leq 0.85$ ， $0.05 \leq y \leq 0.4$ ， $0.05 \leq z \leq 0.4$ 。

作为优选，步骤 4) 中，洗涤的具体过程如下：先用浓度为 $0 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 的 NaOH 溶液进行洗涤，控制硫含量低于 500 ppm ，再用纯水进行洗涤。

作为优选，步骤 1) 中，所述可溶性盐为硫酸盐、硝酸盐、氯化物中的一种或多种；所述混合金属盐溶液中总金属离子浓度为 $1 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ ，最优选为 $1.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ 。

作为优选，步骤 1) 中，所述无氨氮络合剂包括但不限于柠檬酸、柠檬酸钠、柠檬酸钾、草酸、草酸钠、草酸钾、醋酸、醋酸钠、醋酸钾、水杨酸、水杨酸钠、磺基水杨酸、磺基水杨酸钠中的一种或多种，最优选为柠檬酸、柠檬酸钠、水杨酸。

作为优选，步骤 1) 配置的含无氨氮络合剂的混合金属盐溶液中，无氨氮络合剂与混合金属盐溶液中金属离子的摩尔比为 $0.005 \sim 1.000:1$ ，最优选为 $0.05 \sim 0.3:1$ 。

作为优选，步骤 1) 中，沉淀剂氢氧化钠溶液的浓度为 $5 \sim 7 \text{ mol/L}$ ，最优选为 6 mol/L 。

作为优选，步骤 2) 中，反应釜为带有搅拌和温度控制装置的密封反应釜，反应釜的有效体积为 $50 \sim 5000 \text{ L}$ ，底液体积为反应釜有效体积的 $1/5 \sim 1$ 。

作为优选，步骤 3) 中，所述反应釜的搅拌速度为 $150 \sim 800 \text{ r/min}$ ，最优选为 $650 \sim 700 \text{ r/min}$ 。

作为优选，步骤 2) 中，所述底液是络合剂浓度为 $0.006 \sim 0.760 \text{ mol/L}$ 、 pH 值为 $10.5 \sim 12.5$ 、温度为 $45 \sim 70^\circ\text{C}$ 的水溶液。水溶液的 pH 值可通过氢氧化钠溶液来调节。

作为优选，步骤 4) 中，所述 NaOH 溶液的温度为 $45 \sim 60^\circ\text{C}$ ，洗涤时间为 $1 \sim 10$ 小时，最优选为 $3 \sim 4$ 小时；纯水的温度为 $45 \sim 60^\circ\text{C}$ ，洗涤时间为 $1 \sim 10$ 小时，最优选为 $3 \sim 6$ 小时。

本发明的另一目的是提供上述制备方法得到的超小粒径镍钴锰氢氧化物，其粒径 $D_{50} < 2 \mu\text{m}$ 。

本发明制备得到超低硫含量的超小粒径 ($D_{50} < 2 \mu\text{m}$, $S < 500 \text{ ppm}$) 的镍钴锰氢氧化物，

说明书

且颗粒分散性和球形度良好。本发明采用无氨氮络合剂，通过共沉淀反应制备超小粒径的镍钴锰氢氧化物前驱体，本发明具有如下优点：①该前驱体 D50 可达到 $2.0\mu\text{m}$ 以下，并保持高分散性，一方面可用于制备高功率的单晶三元正极材料，另一方面可用于制备超小粒径二次球形颗粒三元正极材料，用于大小颗粒掺混体系；②产品制备过程未使用氨水，一方面减少了易燃易爆品使用，提高生产安全性；另一方面避免了刺激性气体产生，大大改善生产环境、减少环境污染；③该前驱体可用非常低浓度碱液甚至纯水洗涤即可将硫含量降低至 500ppm 以下，达到本行业的领先水平，极大地利于正极材料性能的发挥。该材料的洗涤工艺有利于降低材料制造成本。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 中镍钴锰氢氧化物颗粒的粒度分布曲线图；

图 2 为本发明实施例 1 中镍钴锰氢氧化物颗粒在 3000 倍的 FESEM 照片；

图 3 为本发明实施例 2 中镍钴锰氢氧化物颗粒的粒度分布曲线图；

图 4 为本发明实施例 2 中镍钴锰氢氧化物颗粒在 3000 倍的 FESEM 照片；

图 5 为本发明实施例 3 中镍钴锰氢氧化物颗粒的粒度分布曲线图；

图 6 为本发明实施例 3 中镍钴锰氢氧化物颗粒在 3000 倍的 FESEM 照片。

具体实施方式

下面结合说明书附图和具体实施方式对本发明作进一步说明。

实施例 1

1、选用硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰，按照 Ni:Co:Mn 的摩尔比例为 0.6:0.2:0.2 配制总金属离子浓度为 2.0mol/L 的混合金属盐溶液，混合金属液中按照络合剂与金属离子摩尔比为 0.1:1 的比例添加柠檬酸钠作为无氨氮络合剂；配制浓度为 6.0mol/L 的氢氧化钠溶液作为沉淀剂。

2、向带有搅拌和温度控制装置的 50L 密封反应釜中加入 10L 底液；所加底液是柠檬

说明书

酸钠浓度为 0.113mol/L、pH 值为 10.90、温度为 55℃的水溶液。开启搅拌，并向反应釜中通入氮气进行气氛保护，且在整个反应过程中保持氮气保护。

3、将反应釜搅拌转速调整至 700r/min，用精密计量泵将步骤 1 中配置好的混合金属盐溶液和无氨氮络合剂的混合溶液、氢氧化钠溶液并流加入反应釜中进行反应，调控氢氧化钠溶液流量使 pH 值为 10.90、温度为 55℃；当检测到反应釜内物料的 D50 达到 1.8 μ m 时，停止进料，继续搅拌陈化 1~2 小时。

4、将陈化后的浆料加入到装有微孔精密过滤管的抽滤洗涤设备中进行抽滤洗涤，用温度为 55℃的纯水进行洗涤，洗涤时间为 6 小时；最终将洗涤好的物料压滤脱去水分，然后放入 110℃的烘箱干燥 20 小时；干燥好的物料经过 200 目筛网过筛、除磁后即得到 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

经检测 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$: D50=1.85 μ m, 振实密度=1.16g/cm³, 比表面积=132.29m²/g, 硫含量为 430ppm; 颗粒呈球形或类球形, 且分散性良好。产品的粒度分布曲线如图 1 所示, 形貌特征如图 2 所示。

实施例 2

1、选用硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰，按照 Ni:Co:Mn 的摩尔比例为 0.5:0.2:0.3 配制总金属离子浓度为 1.5mol/L 的混合金属盐溶液，混合金属液中按照络合剂与金属离子摩尔比为 0.05:1 的比例添加柠檬酸作为无氨氮络合剂；配制浓度为 6.0mol/L 的氢氧化钠溶液作为沉淀剂。

2、向带有搅拌和温度控制装置的 50L 密封反应釜中加入 50L 底液；所加底液是柠檬酸浓度为 0.049mol/L、pH 值为 10.70、温度为 50℃的水溶液。开启搅拌，并向反应釜中通入氮气进行气氛保护，且在整个反应过程中保持氮气保护。

3、将反应釜搅拌转速调整至 650r/min，用精密计量泵将步骤 1 中配置好的混合金属盐溶液和无氨氮络合剂的混合溶液、氢氧化钠溶液并流加入反应釜中进行反应，调控氢氧化

说明书

钠溶液流量使 pH 值为 10.70、温度为 50℃；当检测到反应釜内物料的 D50 达到 1.8μm 时，停止进料，继续搅拌陈化 1~2 小时。

4、将陈化后的浆料加入到装有微孔精密过滤管的抽滤洗涤设备中进行抽滤洗涤，用温度为 45℃，浓度为 0.05mol/L 的 NaOH 溶液进行洗涤，洗涤时间为 3 小时；再用温度为 45℃的纯水进行洗涤，洗涤时间为 3 小时；最终将洗涤好的物料压滤脱去水分，然后放入 105℃的烘箱干燥 15 小时；干燥好的物料经过 200 目筛网过筛、除磁后即得到 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 。

经检测 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$: D50=1.84μm, 振实密度=1.13g/cm³, 比表面积=33.26m²/g, 硫含量为 340ppm; 颗粒呈球形或类球形, 且分散性良好。产品的粒度分布曲线如图 3 所示, 形貌特征如图 4 所示。

实施例 3

1、选用硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰，按照 Ni:Co:Mn 的摩尔比例为 0.8:0.1:0.1 配制总金属离子浓度为 2.0mol/L 的混合金属盐溶液，混合金属液中按照络合剂与金属离子摩尔比为 0.3:1 的比例添加水杨酸作为无氨氮络合剂；配制浓度为 6.0mol/L 的氢氧化钠溶液作为沉淀剂。

2、向带有搅拌和温度控制装置的 50L 密封反应釜中加入 30L 底液；所加底液是水杨酸浓度为 0.305mol/L、pH 值为 11.00、温度为 60℃的水溶液。开启搅拌，并向反应釜中通入氮气进行气氛保护，且在整个反应过程中保持氮气保护。

3、将反应釜搅拌转速调整至 750r/min，用精密计量泵将步骤 1 中配置好的混合金属盐溶液和无氨氮络合剂的混合溶液、氢氧化钠溶液并流加入反应釜中进行反应，调控氢氧化钠溶液流量使 pH 值为 11.00、温度为 60℃；当检测到反应釜内物料的 D50 达到 1.55μm 时，停止进料，继续搅拌陈化 1~2 小时。

4、将陈化后的浆料加入到装有微孔精密过滤管的抽滤洗涤设备中进行抽滤洗涤，用

说明书

温度为 60℃，浓度为 0.10mol/L 的 NaOH 溶液进行洗涤，洗涤时间为 5 小时；再用温度为 60℃的纯水进行洗涤，洗涤时间为 3 小时；最终将洗涤好的物料压滤脱去水分，然后放入 120℃的烘箱干燥 15 小时；干燥好的物料经过 200 目筛网过筛、除磁后即得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。

经检测 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$: D50=1.59 μm , 振实密度=1.15g/cm³, 比表面积=49.14m²/g, 硫含量为 170ppm; 颗粒呈球形或类球形, 且分散性良好。产品的粒度分布曲线如图 5 所示, 形貌特征如图 6 所示。

上述实例只是本发明的举例, 尽管为说明目的公开了本发明的最佳实施例和附图, 然而并非用于限制本发明, 任何熟悉本领域的技术人员, 在不脱离本发明及所附的权利要求的精神和范围内, 各种替换、变化和修改都是可能的。因此, 本发明不应局限于最佳实施例和附图所公开的内容。

权利要求书

1. 一种超小粒径镍钴锰氢氧化物的制备方法，其特征在于，包括步骤：

1) 选用镍、钴、锰可溶性盐为原料，按照所需镍钴锰氢氧化物中镍、钴、锰的摩尔比例，配制混合金属盐溶液，在混合金属盐溶液中添加无氨氮络合剂；配制氢氧化钠溶液作为沉淀剂；

2) 向反应釜中加入底液，并通入氮气进行气氛保护，且在整个反应过程中保持氮气保护；

3) 开启搅拌，将步骤 1) 中配置好的混合金属盐溶液和无氨氮络合剂的混合溶液、氢氧化钠溶液并流加入反应釜中进行反应，调控氢氧化钠溶液流量使 pH 值为 10.50~12.50、温度为 45~70℃；当检测到反应釜内物料的 D50 达到 1.4~2.0 μm 时，停止进料，继续搅拌陈化 1~2 小时；

4) 将陈化后的物料加入到装有微孔精密过滤管的抽滤洗涤设备中进行抽滤洗涤，将洗涤好的物料压滤脱去水分，然后干燥、过筛、除磁后即得到 <2 μm 的球形颗粒镍钴锰氢氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 4) 中，洗涤的具体过程如下：先用浓度为 0~0.5mol/L 的 NaOH 溶液进行洗涤，控制硫含量低于 500ppm；再用纯水进行洗涤。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1) 中，所述可溶性盐为硫酸盐、硝酸盐、氯化物中的一种或多种；所述混合金属盐溶液中总金属离子浓度为 1~2.5mol/L。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1) 中，所述无氨氮络合剂包括但不限于柠檬酸、柠檬酸钠、柠檬酸钾、草酸、草酸钠、草酸钾、醋酸、醋酸钠、醋酸钾、水杨酸、水杨酸钠、磺基水杨酸、磺基水杨酸钠中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1) 配置的含无氨氮络合剂的混合金属盐溶液中，无氨氮络合剂与混合金属盐溶液中金属离子的摩尔比为 0.005~1.000:1；步骤 1) 中，沉淀剂氢氧化钠溶液的浓度为 5~7mol/L。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2) 中，反应釜为带有搅拌和温

权利要求书

度控制装置的密封反应釜，反应釜的有效体积为 50~5000L，底液体积为反应釜有效体积的 1/5~1。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2) 中，所述底液是络合剂浓度为 0.006~0.760mol/L、pH 值为 10.5~12.5、温度为 45~70℃的水溶液。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 3) 中，所述反应釜的搅拌速度为 150~800r/min。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于：步骤 4) 中，所述 NaOH 溶液的温度为 45~60℃，洗涤时间为 1~10 小时；纯水的温度为 45~60℃，洗涤时间为 1~10 小时。

10. 利用权利要求 1-9 任一项所述制备方法得到的镍钴锰氢氧化物，其特征在于，镍钴锰氢氧化物的粒径 $D_{50} < 2\mu\text{m}$ 。

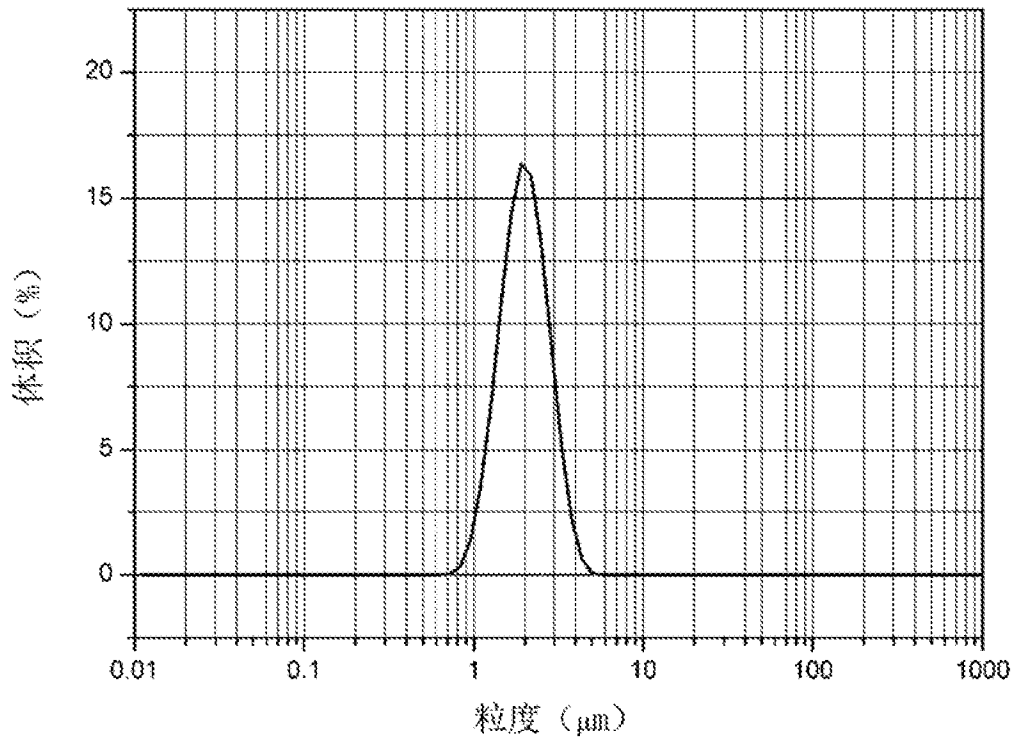


图 1

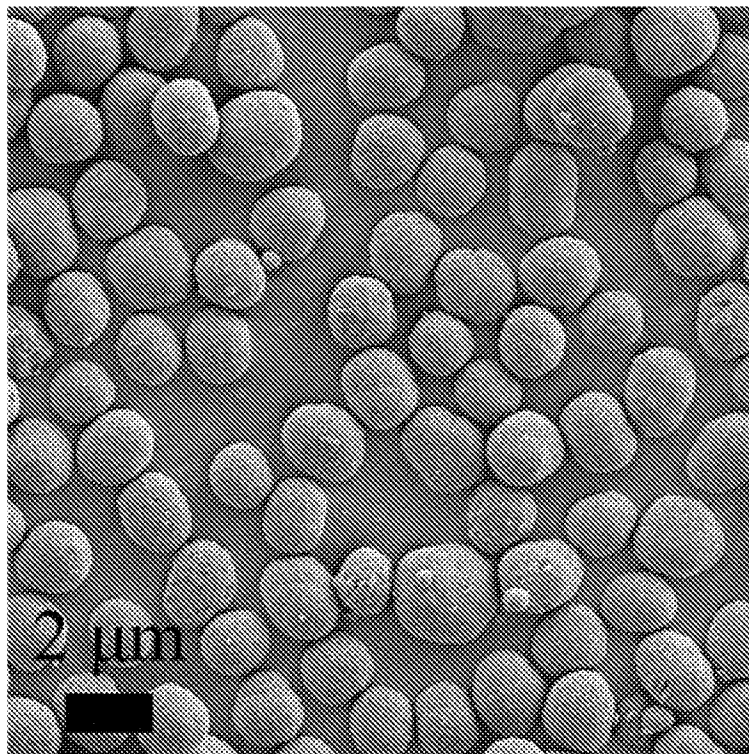


图 2

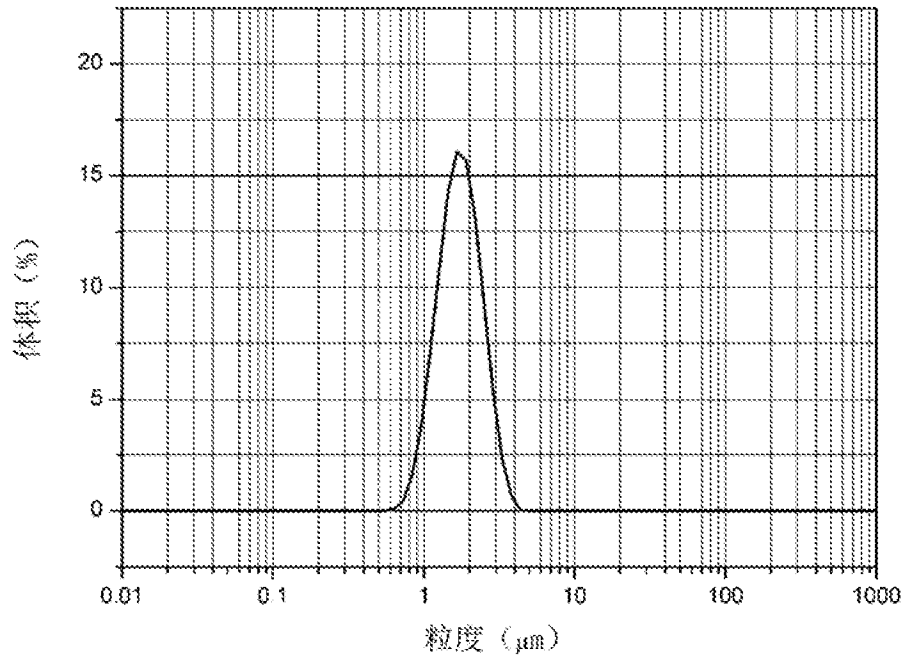


图 3

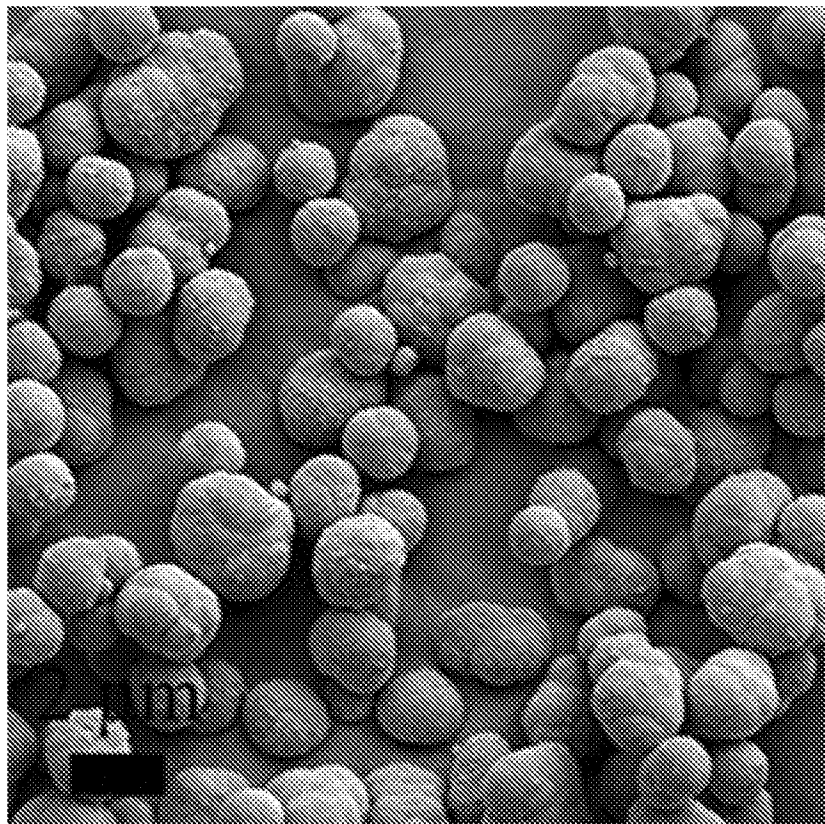


图 4

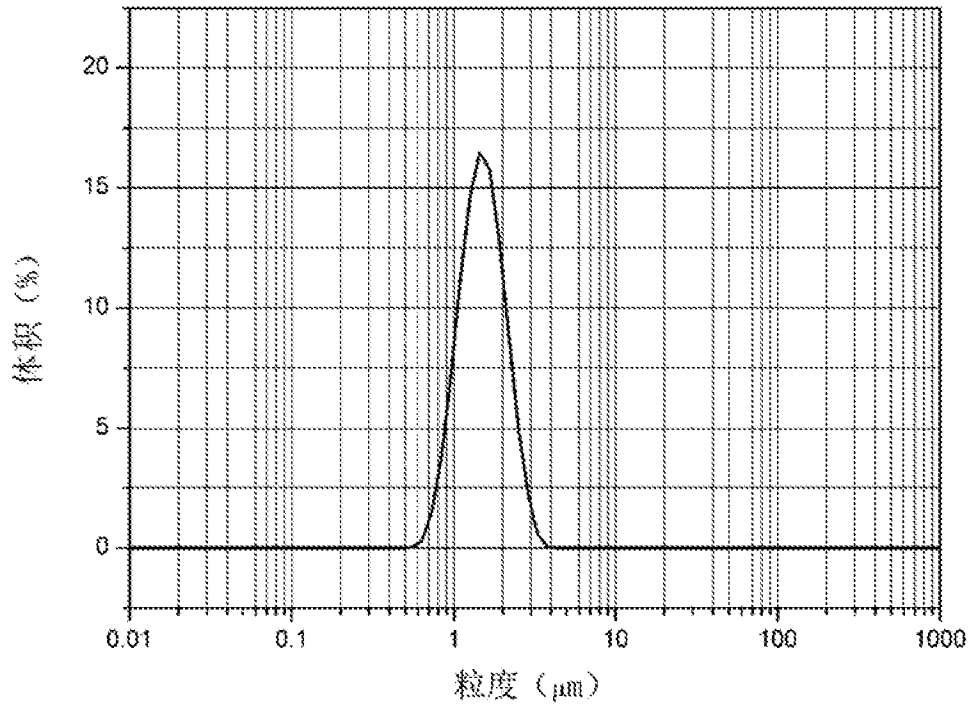


图 5

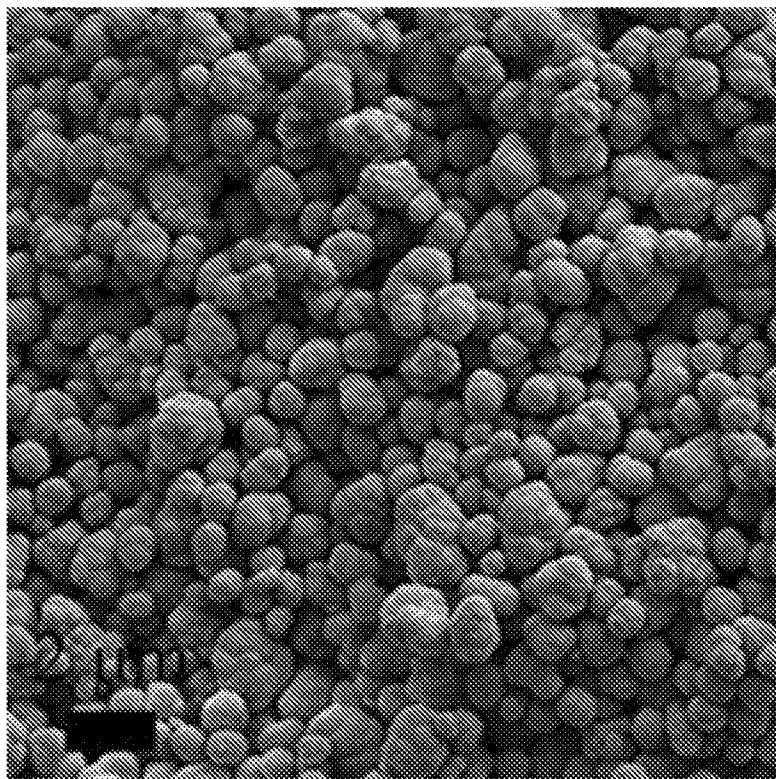


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/091008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 53/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 53/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE: 镍钴锰, 钴镍锰, 沉淀, 络合, 粒径, NiCoMn, CoNiMn, Ni, Co, Mn, nickel, cobalt, manganese, precipitate, complex, particle size

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108946827 A (HUAYOU NEW ENERGY TECHNOLOGY (QUZHOU) CO., LTD. ET AL.) 07 December 2018 (2018-12-07) claims 1-10	1-10
X	CN 107834064 A (NINGBO RONBAY LITHIUM BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 23 March 2018 (2018-03-23) description, paragraphs [0004]-[0044] and [0066]-[0083]	1-10
Y	CN 106745331 A (HUAYOU NEW ENERGY TECHNOLOGY (QUZHOU) CO., LTD. ET AL.) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs [0007]-[0023]	1-10
Y	CN 107915263 A (GUANGDONG JIANA ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD. ET AL.) 17 April 2018 (2018-04-17) description, paragraphs [0004]-[0012]	1-10
Y	CN 105355910 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 24 February 2016 (2016-02-24) description, paragraphs [0009]-[0026]	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2019

Date of mailing of the international search report

05 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)**
**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088**
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/091008

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108946827	A	07 December 2018	None			
CN	107834064	A	23 March 2018	None			
CN	106745331	A	31 May 2017	CN	106745331	B	12 December 2017
CN	107915263	A	17 April 2018	None			
CN	105355910	A	24 February 2016	CN	105355910	B	17 July 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/091008

<p>A. 主题的分类 C01G 53/00 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01G 53/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS、CNKI、VEN、WEB OF SCIENCE: 镍钴锰、钴镍锰、沉淀、络合、粒径、NiCoMn、CoNiMn、Ni、Co、Mn、nickel、cobalt、manganese、precipitate、complex、particle size</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 108946827 A (华友新能源科技衢州有限公司等) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107834064 A (宁波容百锂电材料有限公司) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 说明书第[0004]-[0044]和[0066]-[0083]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106745331 A (华友新能源科技衢州有限公司等) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第[0007]-[0023]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107915263 A (广东佳纳能源科技有限公司等) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0004]-[0012]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105355910 A (中南大学) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 说明书第[0009]-[0026]段</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 108946827 A (华友新能源科技衢州有限公司等) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 权利要求1-10	1-10	X	CN 107834064 A (宁波容百锂电材料有限公司) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 说明书第[0004]-[0044]和[0066]-[0083]段	1-10	Y	CN 106745331 A (华友新能源科技衢州有限公司等) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第[0007]-[0023]段	1-10	Y	CN 107915263 A (广东佳纳能源科技有限公司等) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0004]-[0012]段	1-10	Y	CN 105355910 A (中南大学) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 说明书第[0009]-[0026]段	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 108946827 A (华友新能源科技衢州有限公司等) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 权利要求1-10	1-10																		
X	CN 107834064 A (宁波容百锂电材料有限公司) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 说明书第[0004]-[0044]和[0066]-[0083]段	1-10																		
Y	CN 106745331 A (华友新能源科技衢州有限公司等) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第[0007]-[0023]段	1-10																		
Y	CN 107915263 A (广东佳纳能源科技有限公司等) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第[0004]-[0012]段	1-10																		
Y	CN 105355910 A (中南大学) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 说明书第[0009]-[0026]段	1-10																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期 2019年 8月 23日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 5日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员 徐东勇 电话号码 62084852</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/091008

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108946827	A	2018年 12月 7日	无			
CN	107834064	A	2018年 3月 23日	无			
CN	106745331	A	2017年 5月 31日	CN	106745331	B	2017年 12月 12日
CN	107915263	A	2018年 4月 17日	无			
CN	105355910	A	2016年 2月 24日	CN	105355910	B	2018年 7月 17日