



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103545504 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201310485720. 7

CN 102070179 A, 2011. 05. 25,

(22) 申请日 2013. 10. 17

审查员 焦永涵

(73) 专利权人 江西赣锋锂业股份有限公司

地址 338015 江西省新余市新余经济开发区
龙腾路

(72) 发明人 李良彬 白有仙 邓招男 封志芳
邓云华 侯太行 刘明

(74) 专利代理机构 北京中北知识产权代理有限公司 11253

代理人 焦烨鋈

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 102386381 A, 2012. 03. 21,

CN 102683645 A, 2012. 09. 19,

CN 102324514 A, 2012. 01. 18,

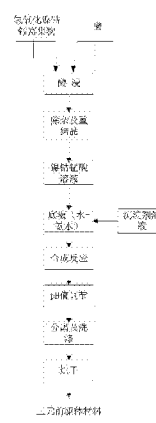
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种三元正极材料前驱体的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三元正极材料前驱体的制备方法,以红土镍矿生产电解镍的中间产物氢氧化镍锰钴富集物为原料,制备过程包括以下工艺流程:A. 酸浸;B. 除杂及重结晶;C. 混合盐配制;D. 沉淀剂配制;E. 合成反应;F. pH值的调节;G. 分离及洗涤;H. 烘干。本发明的三元正极材料前驱体的制备方法制备的三元正极材料前驱体粒度分布均匀、活性高、密度较高、比容量高而且成本低。



1. 一种三元正极材料前驱体的制备方法,其特征在于:包括以下工艺流程:

A. 酸浸:利用红土镍矿生产电解镍的中间产物氢氧化镍锰钴富集物为原料,通过酸浸出,固液重量比为 1:1-1:4,得到镍锰钴酸溶液;

B. 除杂及重结晶:往步骤 A 中得到的镍锰钴酸溶液中加入氟化物除去溶液中钙、镁离子杂质,氟化物的加入重量为 A 步骤中的氢氧化镍锰钴富集物重量的 2%~5%,再经过滤、浓缩、结晶得到镍锰钴混合物;

C. 混合盐配制:将 B 步骤得到的镍锰钴混合物溶于水形成镍锰钴混合液,固液比为 1:2~1:4,取样分析得到的镍锰钴混合液中镍、锰、钴的摩尔浓度,然后分别加入计量可溶性镍盐、可溶性锰盐和可溶性钴盐,按 Ni:Mn:Co = 5:3:2 的摩尔比调整镍锰钴混合液中镍、锰和钴的量,并使镍锰钴混合液中这三种金属离子的总浓度为 3mol/L,得到混合盐溶液;

D. 沉淀剂配制:根据混合盐溶液中金属离子的总摩尔量配制计量的浓度为 4~6mol/L 的氢氧化钠溶液,再往氢氧化钠溶液中加入计量的 1~3mol/L 的氨水溶液,得到沉淀剂溶液,使沉淀剂溶液中碱与氨水的摩尔比为 1:10~1:2;

E. 合成反应:开启带有三维立体浆式搅拌装置的反应釜,往釜内充入氮气,使反应在氮气保护下进行,维持氮气的流量为 20~30ml/min,并往釜内加入 2000~5000L 纯水与氨水的混和液为底液,其中氨水的重量占底液总重量的 1.0~3.0%,加入的氨水重量百分比浓度为 25~28%,然后升温至 30~70℃,控制搅拌转速为 300rpm~600rpm,用氢氧化钠溶液调节反应液的 pH 值为 11.40,再将 C 步骤配好的混合盐溶液与 D 步骤配制的沉淀剂溶液同时滴加到反应釜中,控制混合盐溶液的滴加速度为 5~20L/min,沉淀剂溶液的滴加速度为 10~40L/min,并根据整个反应釜体系内的 pH 调节沉淀剂溶液的滴加速度,维持反应液的 pH 为 11.4,合成反应 18~24h;

F. pH 值的调节:合成反应完成后,逐渐降低反应液的 pH 值,降低速率为 0.01pH/h,直至 pH 达到 10.50,之后一直稳定该 pH 值,充分搅拌,再取样分析产品粒度,当粒度达到 D50 = 9~12 μm 后,开启溢流阀,将悬浊液溢流至储槽;

G. 分离及洗涤:将 F 步骤制得的为前驱体材料溶液的悬浊液进行固液分离,再用纯水反复洗涤 3~6 次得到沉淀物;

H. 烘干:将 G 步骤得到的沉淀物放入烘箱中烘干,烘干温度为 60~150℃;烘干时间为 15~20h 下干燥得到三元正极材料前驱体。

2. 根据权利要求 1 所述的一种三元正极材料前驱体的制备方法,其特征在于:所述 A 步骤中的酸为硝酸、硫酸、盐酸中至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种三元正极材料前驱体的制备方法,其特征在于:所述 B 步骤中所述氟化物为氟化钠或氟化铵。

4. 根据权利要求 1 所述的一种三元正极材料前驱体的制备方法,其特征在于:所述 C 步骤中所述可溶性镍盐为六水硫酸镍、六水氯化镍或六水硝酸镍中的一种,可溶性钴盐为七水硫酸钴、六水氯化钴或六水硝酸钴中的一种;可溶性锰盐为一水硫酸锰、四水氯化锰或六水硝酸锰中的一种。

一种三元正极材料前驱体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种正极材料前驱体的制备方法,特别是涉及一种高振实密度和高均匀性的三元正极材料前驱体的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池作为新一代的可充电式高能电池,具有工作电压高、能量密度大、安全性能好、循环寿命长以及自放电低等众多优点,自 1990 年日本 SONY 能源技术公司使锂离子二次电池成功商品化后,现已广泛应用于移动电话、笔记本电脑和仪器仪表等诸多便携式电子仪器设备中,同时,在电动汽车、电动工具和储能调峰电站等领域也具有很好的应用前景。

[0003] 锂离子二次电池的正极材料是影响其成本和性能的主要因素之一。目前正在研究开发的锂离子二次电池的正极材料有许多系列,主要包括层状锂钴氧化物系列、层状锂镍氧化物系列、尖晶石型锂锰氧化物系列和橄榄石型磷酸铁锂系列。所述正极材料中, LiCoO_2 因为具有很好的电化学性能,已作为锂离子二次电池商业化正极材料被广泛应用,但是由于 LiCoO_2 中的 Co 属于稀缺资源,价格昂贵,容易对环境造成污染,且 LiCoO_2 在电压高于 4.3V 时不稳定等缺点,限制了以 LiCoO_2 作为正极材料的锂离子二次电池在混合电动和纯电动汽车上的应用; LiNiO_2 的稳定性差,易引起安全问题,容易发生阳离子混排和生成非化学计量结构化合物,且合成较难; LiMn_2O_4 在循环使用过程中容易发生晶型转变、Jahn-Teller 效应和锰离子的溶解,导致以 LiMn_2O_4 作为正极材料的锂离子二次电池容量衰变较快和高温性能不理想。

[0004] 最近几年中,锂离子正极材料中的镍钴锰三元锂离子正极材料发展十分迅猛,由于镍钴锰的协同效应,镍钴锰三元锂离子电池正极材料综合了 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 三种层状结构材料的优点,其电化学性能优于以上 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 中任何单一组分正极材料,具有高比容量、成本较低、循环性能稳定、安全性能较好等特点,被认为是较好取代 LiCoO_2 的正极材料。因此所述层状结构的镍钴锰三元正极材料的开发成为锂离子二次电池正极材料领域的研究热点。而目前的技术中锂离子二次电池镍钴锰三元正极材料存在生产成本高、颗粒尺寸大、粒度分布宽和颗粒团聚现象以及首次不可逆容量较大等缺陷。

发明内容

[0005] 本发明是为了解决现有技术中的不足而完成的,本发明的目的是提供一种粒度分布均匀、活性高、密度较高、电容量高而且成本低的三元正极材料前驱体的制备方法。

[0006] 本发明的一种三元正极材料前驱体的制备方法,包括以下工艺流程:

[0007] A. 酸浸:利用红土镍矿生产电解镍的中间产物氢氧化镍锰钴富集物为原料,通过酸浸出,固液重量比为 1:1~1:4,得到镍锰钴酸溶液;

[0008] B. 除杂及重结晶:往步骤 A 中得到的镍锰钴酸溶液中加入氟化物除去溶液中钙、镁杂质,氟化物的加入重量为 A 步骤中氢氧化镍锰钴富集物重量的 2%~5%,再经过滤、浓

缩、结晶得到镍锰钴混合物；

[0009] C. 混合盐配制：将 B 步骤得到镍锰钴混合物溶于水形成镍锰钴混合液，固液比为 1:2~1:4，取样分析镍锰钴混合液溶液中镍、锰、钴的摩尔浓度，然后分别加入计量可溶性镍盐、可溶性锰盐和可溶性钴盐，按 Ni:Mn:Co=5:3:2 的摩尔比调整镍锰钴混合液中镍、锰和钴的量，并使镍锰钴混合液中这三种金属离子的总浓度为 3mol/L，得到混合盐溶液；

[0010] D. 沉淀剂配制：根据混盐中金属离子的总摩尔量配制计量的浓度为 4~6mol/L 的氢氧化钠溶液，再往氢氧化钠溶液中加入一定量的 1~3mol/L 的氨水溶液，得到沉淀剂溶液，使沉淀剂溶液中碱与氨水的摩尔比 $n_{\text{碱}}:n_{\text{氨水}}=1:10\sim1:2$ ；

[0011] E. 合成反应：开启带有三维立体浆式搅拌装置的反应釜，往釜内充入氮气，使反应在氮气保护下进行，维持氮气的流量为 20~30ml/min，并往釜内加入 2000~5000L 纯水与氨水的混和液为底液，其中氨水的重量占底液总重量的 1.0~3.0%，加入的氨水重量百分比浓度为 25~28%，然后升温至 30~70℃，控制搅拌转速为 300rpm~600rpm，用氢氧化钠溶液调节反应液的 pH 值为 11.40，再将 C 步骤配好的混合盐溶液与 D 步骤配制和沉淀剂溶液同时滴加到反应釜中，控制混和盐溶液的滴加速度为 5~20L/min，沉淀剂溶液的滴加速度为 10~40L/min，并根据反应体系的 pH 调节沉淀剂溶液的滴加速度，维持反应液的 pH 为 11.4，合成反应 18~24h；

[0012] F. pH 值的调节：合成反应完成后，逐渐降低反应液的 pH 值，降低速率为 0.01pH/h，直至 pH 达到 10.50，之后一直稳定该 pH 值，充分搅拌，再取样分析产品粒度，当粒度达到 $D_{50}=9\sim12\mu\text{m}$ 后，开启溢流阀，将悬浊液溢流至储槽；

[0013] G. 分离及洗涤：将 F 步骤制得的前驱体材料进行固液分离，再用纯水反复洗涤 3~6 次得到沉淀物；

[0014] H. 烘干：将 G 步骤得到的沉淀物放入烘箱中烘干，烘干温度为 60~150℃；烘干时间为 15~20h 下干燥得到三元前驱体材料。

[0015] 本发明的一种三元正极材料前驱体的制备方法还可以是：

[0016] 进一步地，所述 A 步骤中的酸为硝酸、硫酸、盐酸中至少一种。

[0017] 进一步地，所述 B 步骤中所述氟化物为氟化钠或氟化铵。

[0018] 进一步地，所述 C 步骤中所述可溶性镍盐为六水硫酸镍、六水氯化镍或六水硝酸镍中的一种，可溶性钴盐为七水硫酸钴、六水氯化钴或六水硝酸钴中的一种；可溶性锰盐为一水硫酸锰、四水氯化锰或六水硝酸锰中的一种。

[0019] 本发明的一种三元正极材料前驱体的制备方法，采用上述步骤，相对于现有技术而言，其具有的优点是生产成本低，产品振实密度高，均匀性好，采用红土镍矿生产电解镍的中间产物氢氧化镍钴富集物为原料，通过酸浸、化学沉淀除杂、配制混盐和重结晶等工序，制得镍、钴和锰的混合物，然后在氮气保护下，采用均相络合化学共沉淀法制备三元前驱体材料 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 产品。在共沉淀过程中，反应物的浓度、pH 值、温度和加料速度对产品的粒径大小、形貌及电化学性能产生显著影响，采用优选条件制备出的产品具有较好的层状晶体结构，粒度分布均匀、活性高、密度较高、较高的充放电容量，而且成本低等优势。

附图说明

[0020] 图 1 本发明一种三元正极材料前驱体的制备方法的工艺流程图；

[0021] 图 2 本发明的一种三元正极材料前驱体专用溢流反应器简图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图的图 1 和图 2 对本发明的一种三元正极材料前驱体的制备方法进一步详细说明。

[0023] 本发明的一种三元正极材料前驱体的制备方法，请参考图 1，包括以下工艺流程：

[0024] A. 酸浸：利用红土镍矿生产电解镍的中间产物氢氧化镍锰钴富集物为原料，通过酸浸出，固液重量比为 1:1-1:4，得到镍锰钴酸溶液；

[0025] B. 除杂及重结晶：往步骤 A 中得到的镍锰钴酸溶液中加入氟化物除去溶液中钙、镁杂质，氟化物的加入量重量为 A 步骤中的氢氧化镍锰钴富集物重量的 2%~5%，再经过滤、浓缩、结晶得到镍锰钴混合物；

[0026] C. 混合盐配制：将 B 步骤得到镍锰钴混合物溶于水形成镍锰钴混合液，固液比为 1:2-1:4，取样分析得到的镍锰钴混合液中镍、锰、钴的摩尔浓度，然后分别加入计量可溶性镍盐、可溶性锰盐和可溶性钴盐，按 Ni:Mn:Co=5:3:2 的摩尔比调整镍锰钴混合液中镍、锰和钴的量，并使镍锰钴混合液中这三种金属离子的总浓度为 3mol/L，得到混合盐溶液；

[0027] D. 沉淀剂配制：根据混盐中金属离子的总摩尔量配制一定量的浓度为 4~6mol/L 的氢氧化钠溶液，再往氢氧化钠溶液中加入一定量的 1~3mol/L 的氨水溶液，得到沉淀剂溶液，使沉淀剂溶液中 $n_{\text{碱}}:n_{\text{氨水}}=1:10\sim1:2$ ；其中 n 为摩尔数；

[0028] E. 合成反应：开启自制带有三维立体浆式搅拌装置的反应釜，往釜内充入氮气，使反应在氮气保护下进行，维持氮气的流量为 20~30ml/min，并往釜内加入 2000~5000L 纯水与氨水的混和液为底液，其中氨水的重量占底液总重量的 1.0~3.0%，加入的氨水重量百分比浓度为 25~28%，然后升温至 30~70℃，控制搅拌转速为 200rpm~1000rpm，用氢氧化钠溶液调节反应液的 pH 值为 11.40，再将 C 步骤配好的混合盐溶液与 D 步骤配制和沉淀剂溶液同时滴加到反应釜中，控制混和盐溶液的滴加速度为 5~20L/min，沉淀剂溶液的滴加速度为 10~40L/min，并根据整个反应釜体系内的 pH 调节沉淀剂溶液的滴加速度，维持反应液的 pH 为 11.4，合成反应 18~24h；

[0029] F. pH 值的调节：合成反应完成后，逐渐降低反应液的 pH 值，降低速率为 0.01pH/h，直至 pH 达到 10.50，之后一直稳定该 pH 值，充分搅拌，再取样分析产品粒度，当粒度达到 D50=9~12μm 后，开启溢流阀，将悬浊液溢流至储槽；

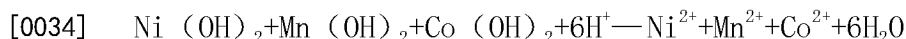
[0030] G. 分离及洗涤：将 F 步骤制得的前驱体材料进行固液分离，再用纯水反复洗涤 3~6 次得到沉淀物；

[0031] H. 烘干：将 G 步骤得到的沉淀物放入烘箱中烘干，烘干温度为 60~150℃；烘干时间为 15~20h 下干燥得到三元前驱体材料。

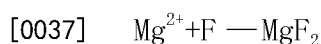
[0032] 本发明的一种三元正极材料前驱体的制备方法，具体还可以是所述 A 步骤中的酸为硝酸、硫酸、盐酸中至少一种。其优点是这三种酸为强酸，提高三种金属的浸出率。所述 B 步骤中所述氟化物为氟化钠或氟化铵，其优点是金属杂质氟化物的沉淀积 (K_{sp}) 小，除杂效果好。所述 C 步骤中所述可溶性镍盐为六水硫酸镍、六水氯化镍或六水硝酸镍，可溶性钴盐为七水硫酸钴、六水氯化钴或六水硝酸钴；可溶性锰盐为一水硫酸锰、四水氯化锰或六水

硝酸锰,这些盐均为相应金属的可溶性盐,混合后可形成均匀的溶液。步骤E中所述的反应釜为带有三维立体桨式搅拌装置,如图2所示,反应釜中间为导流筒1,反应釜四壁上有四块挡板2,所述挡板2将导流筒1围起来,所述导流筒1内设置有斜叶桨3,所述反应釜的底部设置有釜底搅拌叶片4,所述斜叶桨3与所述釜底搅拌叶片4同轴设置,另外,所述反应釜顶部设置有加碱口5和加酸口6,所述加碱口5和加酸口6均设置有管道通入所述导流筒1内,另外,所述反应釜侧壁上设置有溢流口7,而三维立体桨式搅拌装置为斜叶桨3与所述釜底搅拌叶片4的组合。采用该搅拌装置的优点是能够瞬间使溶液中各金属元素混合均匀。

[0033] 所述步骤A的反应离子方程式为:



[0035] 所述步骤B的反应离子方程式为:



[0038] 所述步骤E的离子反应方程式为:



[0040] 所述步骤D,配制氢氧化钠溶液的体积的计算如下:

$$[0041] \quad V_{\text{NaOH}} = V_{\text{混和盐}} * 3 * 2 / C_{\text{NaOH}}$$

[0042] 其中: V_{NaOH} 为氢氧化钠的体积, $V_{\text{混和盐}}$ 为配制的混和盐溶液的体积, C_{NaOH} 为需配制氢氧化钠的摩尔浓度。

[0043] 所述步骤E,加入可溶液镍盐、锰盐和钴盐的计算如下:

[0044] 假设配制的混和盐溶液的体积为 $V_{\text{混和盐}}$ (根据反应釜上计量器得到),原溶液分析得到的Ni盐浓度为 C_{Ni} ,Mn盐浓度为 C_{Mn} ,Co盐的浓度为 C_{Co} ,要求配置产品的三种元素的总摩尔浓度为3mol/L,则需加入可溶盐的质量为:

$$[0045] \quad m_{\text{镍盐}} = V_{\text{混和盐}} * 3 * 0.5 * M_{\text{镍盐}} / 2 - V_{\text{混和盐}} * C_{\text{Ni}} * M_{\text{镍盐}} / 2$$

$$[0046] \quad m_{\text{锰盐}} = V_{\text{混和盐}} * 3 * 0.3 * M_{\text{锰盐}} - V_{\text{混和盐}} * C_{\text{Mn}} * M_{\text{锰盐}}$$

$$[0047] \quad m_{\text{钴盐}} = V_{\text{混和盐}} * 3 * 0.2 * M_{\text{钴盐}} - V_{\text{混和盐}} * C_{\text{Co}} * M_{\text{钴盐}}$$

[0048] 其中 $M_{\text{镍盐}}$ 、 $M_{\text{锰盐}}$ 、 $M_{\text{钴盐}}$ 分别为三种盐的摩尔质量。

[0049] 实施例1:

[0050] A. 酸浸:取1000kg红土镍矿生产电解镍的中间产物氢氧化镍钴富集物,加入3000kg硫酸(质量百分比浓度为98%)浸出,强力搅拌30min得到镍锰钴酸溶液;

[0051] B. 除杂及重结晶:将步骤A中镍钴锰酸溶液加入50Kg氟化钠除去溶液中钙镁杂质,过滤、浓缩、结晶得到1268kg镍钴锰混合物;

[0052] C. 混合盐配制:将B步骤得到镍钴锰混合物溶于5072kg水后,溶液的总体积为5713L,取样分析得到溶液中的Ni、Mn、Co离子的浓度分别为0.73mol/L,0.16mol/L,0.08mol/L,然后往混合溶液中加入708.24kg $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、714.5kg $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、807.78kg $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,混合搅拌0.5h(h为小时),得到混合盐溶液;

[0053] D. 沉淀剂配制:配制浓度为6mol/L的氢氧化钠溶液5681L,再加入3mol/L的氨水溶液5681L,得到沉淀剂溶液;

[0054] E. 合成反应:开启带有三维立体桨式搅拌装置的反应釜,往釜内以25ml/min的流

量通入氮气,使合成反应在氮气保护下进行。加入 5000L 纯水和 150L 氨水(质量百分比浓度 28%)做为底液,升温到 30℃,控制搅拌速率为 300rpm,用氢氧化钠溶液调节反应液的 pH 值为 11.40;再将 C 步骤配好的混合盐溶液与 D 步骤配制的沉淀剂溶液同时滴加到反应釜中,控制混和盐的滴加速度为 10L/min,沉淀剂的滴加速度为 20L/min,并根据整个反应釜体系内的 pH 调节沉淀剂的滴加速度,维持反应液的 pH 为 11.4,合成反应 24h;

[0055] F. pH 值的调节:合成反应完成后,逐渐降低反应液的 pH 值,降低速率为 0.01pH/h,直至 pH 达到 10.50,之后一直稳定该 pH 值,充分搅拌,再取样分析检测产品粒度,当粒度达到 $D_{50}=10 \sim 11 \mu m$,开启溢流阀,将悬浊液溢流至储槽;

[0056] G. 分离及洗涤:将 F 步骤储槽中的悬浊液即前驱体材料溶液进行固液分离,再用纯水反复洗涤 3 次;

[0057] H. 烘干:将步骤 G 得到的沉淀物放入烘箱中烘干,烘干温度为 60℃;烘干时间为 20h,得到前驱体 $Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}(OH)_2$ 材料。

[0058] 实施例 2:

[0059] A. 酸浸:取 500kg 红土镍矿生产电解镍的中间产物氢氧化镍钴富集物,加入 2000kg 盐酸(36%)浸取,强力搅拌 30min 得到镍钴锰酸溶液;

[0060] B. 除杂及重结晶:将步骤 A 中镍钴锰酸溶液加入 10kg 氟化钠进行化学沉淀法除去溶液中钙镁杂质,过滤、浓缩、结晶得到 716kg 镍钴锰混合物;

[0061] C. 混盐配制:将 B 步骤得到镍钴锰混合物溶于 2148kg 水后,得到的镍钴锰混合液的总体积 2518L,取样分析得到镍钴锰混合液中的 Ni、Mn、Co 盐的浓度 1.01mol/L, 0.26mol/L, 0.10mol/L, 然后往镍钴锰混合液中加入 146.82Kg $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、319.07kg $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、299.64Kg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$,混合搅拌时间 0.5h,得到混合盐溶液;

[0062] D. 沉淀剂配制:配制浓度为 4mol/L 的氢氧化钠溶液 4155L,再加入 1mol/L 的氨水溶液 1662L,得到沉淀剂溶液;

[0063] E. 合成反应:开启带有三维立体浆式搅拌装置的反应釜,往釜内以 20ml/min 的流量通入氮气,使合成反应在氮气保护下进行。加入 3000L 纯水和 90L 氨水(质量百分比浓度 25%)做为底液,升温到 30℃,控制搅拌速率为 600rpm,用氢氧化钠溶液调节反应液的 pH 值为 11.40;再将 C 步骤配好的混合盐溶液与 D 步骤配制的沉淀剂溶液同时滴加到反应釜中,控制混和盐溶液的滴加速度为 5L/min,沉淀剂溶液的滴加速度为 10L/min,并根据整个反应釜体系内的 pH 调节碱的滴加速度,维持反应液的 pH 为 11.4,合成反应 18h;

[0064] F. pH 值的调节:合成反应完成后,逐渐降低反应液的 pH 值,降低速率为 0.01pH/h,直至 pH 达到 10.50,之后一直稳定该 pH 值,充分搅拌,再取样分析检测产品粒度,当粒度达到 $D_{50}=11 \sim 12 \mu m$,开启溢流阀,将悬浊液溢流至储槽;

[0065] G. 分离及洗涤:将 F 步骤储槽中的悬浊液即前驱体材料溶液进行固液分离,再用纯水反复洗涤 6 次;

[0066] H. 烘干:将步骤 G 得到的沉淀物放入烘箱中烘干,烘干温度为 100℃;烘干时间为 15h,得到前驱体 $Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}(OH)_2$ 材料。

[0067] 实施例 3:

[0068] A. 酸浸:取 1500kg 红土镍矿生产电解镍的中间产物氢氧化镍钴富集物,加入 3500kg 硝酸(70%)浸取,强力搅拌 30min 得到镍钴锰酸溶液;

[0069] B. 除杂及重结晶 :将步骤 A 中镍钴锰酸溶液加入 50Kg 氟化铵进行化学沉淀法除去溶液中钙镁杂质,过滤、浓缩、结晶得到 3214kg 镍钴锰混合物 ;

[0070] C. 混盐配制 :将 B 步骤得到镍钴锰混合物溶于 6428kg 水后,得到的镍钴锰混合液的总体积 8137L,取样分析得到镍钴锰混合液中的 Ni、Mn、Co 盐的浓度 1.21mol/L,0.31mol/L,0.12mol/L,然后往混合溶液中加入 343.34Kg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1377.84kg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1136.58Kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,混合搅拌时间 0.5h,得到混合盐溶液。

[0071] D. 沉淀剂配制 :配制浓度为 5mol/L 的氢氧化钠溶液 10730L,再加入 2mol/L 的氨水溶液 1073L,得到沉淀剂溶液 ;

[0072] E. 合成反应 :开启带有三维立体浆式搅拌装置的反应釜,往釜内以 30ml/min 的流量通入氮气,使合成反应在氮气保护下进行。加入 4000L 纯水和 80L 氨水 (质量百分比浓度为 27%) 做为底液,升温到 30℃,控制搅拌速率为 1000rpm,用氢氧化钠溶液调节反应液的 pH 值为 11.40 ;再将 C 步骤配好的混合盐溶液与 D 步骤配制的沉淀剂溶液同时滴加到反应釜中,控制混和盐溶液的滴加速度为 15L/min,沉淀剂溶液的滴加速度为 30L/min,并根据整个反应釜体系内的 pH 调节沉淀剂溶液的滴加速度,维持反应液的 pH 为 11.4,合成反应 20h ;

[0073] F. pH 值的调节 :合成反应完成后,逐渐降低反应液的 pH 值,降低速率为 0.01pH/h,直至 pH 达到 10.50,之后一直稳定该 pH 值,充分搅拌,再取样分析检测产品粒度,当粒度达到 $D_{50}=9 \sim 10 \mu\text{m}$ 后,开启溢流阀,将悬浊液溢流至储槽 ;

[0074] G. 分离及洗涤 :将 F 步骤储槽中的悬浊液即前驱体材料进行固液分离,再用纯水反复洗涤 5 次 ;

[0075] H. 烘干 :将步骤 G 得到的沉淀物放入烘箱中烘干,烘干温度为 150℃ ;烘干时间为 8h,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 材料。

[0076] 上述实施例中前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 产品技术指标见表 1 :

[0077] 表 1 前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 产品技术指标

[0078]

序号	Ni+Co +Mn (%)	Ni (%)	Mn (%)	Co (%)	H ₂ O (%)	杂质含量 (ppm)						粒度 D50 (μm)	TD g/cm ³
						Fe	Cu	Na	Ca	Mg	SO ₄ 2-		
A1	62.32	31.31	17.39	12.70	0.43	42	10	120	143	143	200	10.65	2.31
A2	62.79	32.41	17.89	12.90	0.63	23	8	240	153	167	240	11.65	2.41
A3	61.89	30.91	18.36	11.94	0.35	67	12	260	150	165	340	9.65	2.23

[0079] 上述仅对本发明中的几种具体实施例加以说明,但不能作为本发明的保护范围,凡是依据本发明中的设计精神所作出的等效变化或修饰或等比例放大或缩小等,均应认为落入本发明的保护范围。

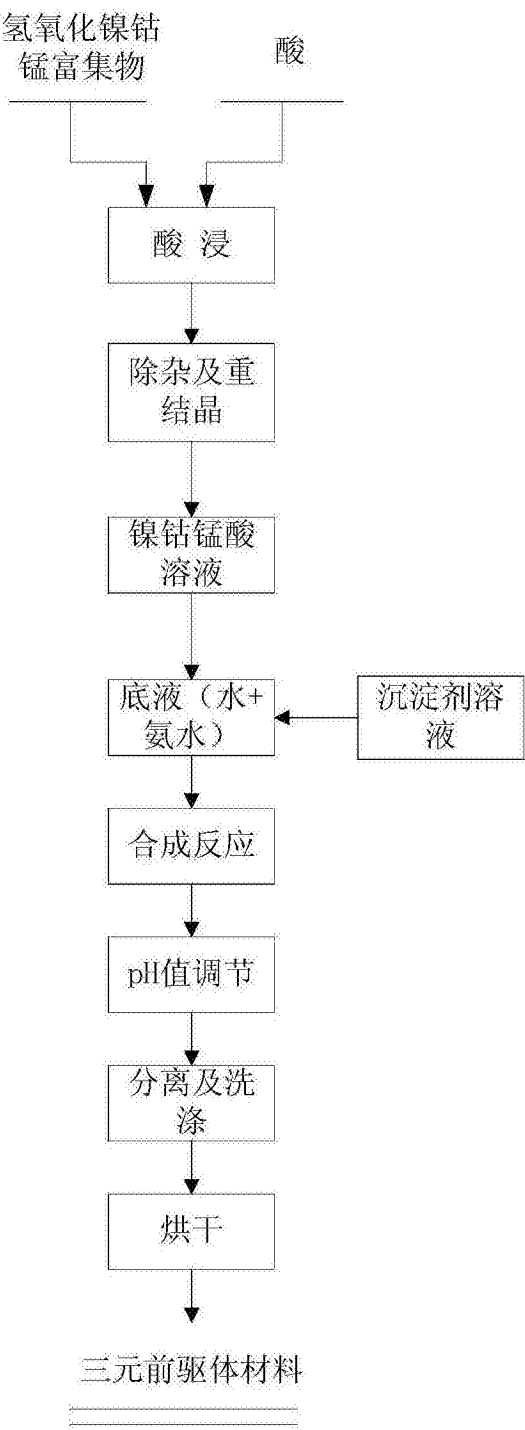


图 1

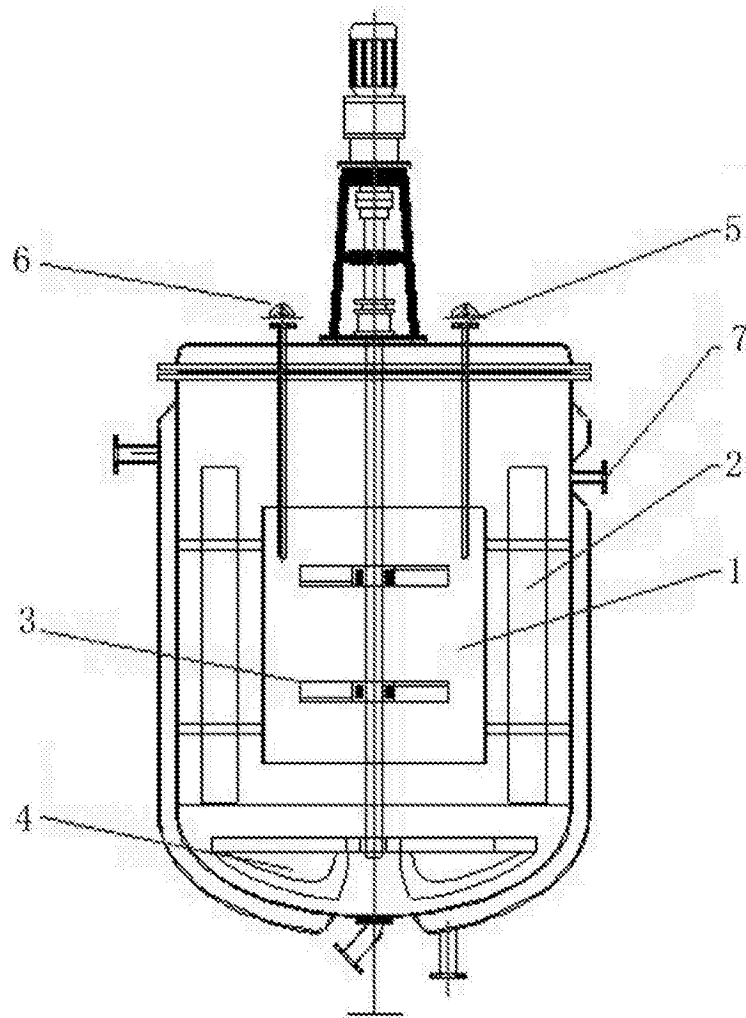


图 2