



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110808367 B

(45) 授权公告日 2020.10.30

(21) 申请号 201911134550.1

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2019.11.19

H01M 4/525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525 (2010.01)

申请公布号 CN 110808367 A

审查员 刘宇航

(43) 申请公布日 2020.02.18

(73) 专利权人 浙江帕瓦新能源股份有限公司

地址 312000 浙江省绍兴市诸暨市鸿程路
57号

(72) 发明人 张宝 王振宇

(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 肖小龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

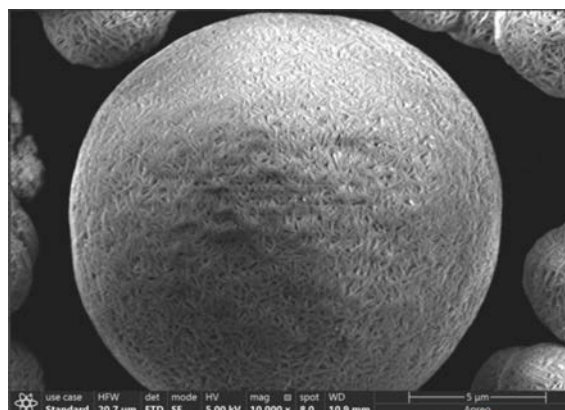
(54) 发明名称

提供了基础。

一种三元前驱体及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种三元前驱体及其制备方法,属于锂离子电池技术领域。本发明提供的三元前驱体,化学通式为 $\{[Ni_{x1}Co_{y1}M_{z1}Nb_{(1-x1-y1-z)}]_n[Ni_{x2}Co_{y2}M_{(1-x2-y2)}]_{1-n}\}(OH)_2$,其中, $0.7 \leq x1 \leq 0.9$, $0.01 \leq y1 \leq 0.2$, $0.01 \leq z1 \leq 0.4$, $0.4 \leq x2 \leq 0.7$, $0.01 \leq y2 \leq 0.4$, $0.4 \leq n \leq 0.7$, $M=Mn$ 或 Al ,掺杂 Nb 的高镍氢氧化物为内核,低镍氢氧化物为外壳。该三元前驱体的制备方法,包括以下步骤:配制总浓度相同但镍、钴以及锰或铝的摩尔比例不同的A、B两份溶液以及其他溶液;前期在反应釜中以高镍配比的镍钴锰或镍钴铝的可溶盐水溶液、铌盐与氢氧化钠水溶液在氨的络合下进行共沉淀反应,制备出适宜粒度的掺铌三元氢氧化物;后期在此基础上生长低镍配比的镍钴锰三元氢氧化物,合成出具有内部高镍外部低镍的浓度分层结构掺铌三元正极材料前驱体。本发明制备得到的三元前驱体材料,表面均匀致密且结构排列有序,为三元正极材料实现优异的电化学性能



1. 一种三元前驱体,其特征在于:掺杂Nb的高镍氢氧化物为内核,低镍氢氧化物为外壳,化学通式为 $\{[Ni_{x1}Co_{y1}M_{z1}Nb_{(1-x1-y1-z1)}]_n[Ni_{x2}Co_{y2}M_{(1-x2-y2)}]_{1-n}\}(OH)_2$,其中, $0.7 \leq x1 \leq 0.9$, $0.01 \leq y1 \leq 0.2$, $0.01 \leq z1 \leq 0.4$, $0.4 \leq x2 \leq 0.7$, $0.01 \leq y2 \leq 0.4$, $0.4 \leq n \leq 0.7$, $M=Mn$ 或Al。

2. 一种如权利要求1所述的三元前驱体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 采用可溶性镍盐、钴盐以及锰盐或铝盐配制总浓度相同但镍、钴以及锰或铝的摩尔比例不同的A、B两份溶液,其中A溶液中Ni的浓度高于B溶液中Ni的浓度;配制铌盐溶液、氢氧化钠溶液以及氨水溶液;

(2) 在反应设备中加入配制好的氨水溶液、氢氧化钠溶液,在搅拌状态下调节氨浓度至5-12g/L,调节pH至10-12;

(3) 继续向反应设备中加入配制好的A溶液和铌盐溶液,通过氨水溶液和氢氧化钠溶液控制反应过程的氨浓度为5-12g/L,pH为10-12;实时测试反应设备中悬浊液的粒度,待中位粒子粒度达到2-12 μm 后,搅拌陈化;

(4) 待步骤(3)中的陈化结束后,向反应设备中加入B盐溶液,并通过氨水溶液、氢氧化钠溶液调节反应过程的氨浓度为5-10g/L,pH值为10-14;实时测试反应设备中悬浊液的粒度,待中位粒子粒度达到10-16 μm 后,搅拌陈化;

(5) 待步骤(4)中的陈化结束后,分离、洗涤、干燥固体产物,即制备得到三元前驱体。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述A、B溶液的总浓度为1-5mol/L,铌盐溶液的浓度为0.01-2mol/L,氢氧化钠浓度为10-25mol/L,氨浓度28-30wt%。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,A溶液中镍的摩尔量占镍钴锰或镍钴铝总摩尔量的0.7-0.9;B溶液中镍的摩尔量占镍钴锰或镍钴铝总摩尔量的0.4-0.6。

5. 如权利要求2-4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述镍盐、钴盐、锰盐为硫酸盐、碳酸盐或硝酸盐;铝盐为硝酸铝、碳酸铝、硫酸铝或偏铝酸钠;铌盐为草酸铌铵、草酸铌、硝酸铌、硫酸铌或乙酸铌。

6. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)、(3)、(4)中,控制反应温度在40-80℃。

7. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,搅拌速率为200-800rpm;搅拌陈化时间为1-5h。

8. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,搅拌速率为600-1000rpm。

一种三元前驱体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种锂离子电池正极材料三元前驱体及其制备方法,具体涉及一种湿法可控浓度分层掺杂Nb三元正极材料前驱体及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、自放电率小、低污染、无记忆效应等特点,是目前能源行业的研究及应用热点。锂离子电池在新能源电动汽车、数码产品、手机等领域具有广泛的应用前景,并且随着电动汽车行业的不断发展,人们对锂离子电池的安全性、充放电比容量和循环寿命提出越来越高的要求。因此,迫切地需要开发新型的电极材料来满足未来电动市场的需求。层状富镍基三元正极材料(NCM、NCA)由于具有充放电容量高、价格低廉和毒性小等优点,被认为是最具有前途的正极材料之一。但这种材料存在首次库伦效率较低、层状结构容易坍塌等问题,使其在循环过程中出现电压平台和容量衰减较快、倍率性能差等缺陷,严重阻碍了其工业化。

[0003] 目前,为了解决这些问题,研究者们对层状富镍基三元颗粒表面进行了涂覆或外来离子掺杂。涂层材料可以是金属氧化物、金属磷酸盐、金属氟化物等非活性物质,因此可以抑制正极材料与电解质的副反应和表面相变。对于离子掺杂,其主要目的为稳定层状结构。

[0004] 此外,通过形貌结构的设计和掺杂元素的定向排布,用以改善高镍三元正极材料的循环稳定性和结构稳定性也是一种具有针对性的解决策略。目前,有专利报道离子浓度梯度的掺杂,进而有效地提高正极材料电化学性能。如申请号CN201710762454.6中介绍了一种通过控制Ni盐流速以及均匀掺杂的策略,形成掺杂阳离子的浓度梯度NCM,有效提高其容量保持率;又如申请号为CN201910496175.9的专利中介绍了一种双离子掺杂以及控制掺杂流速的策略,形成的浓度梯度的双掺杂NCM前驱体,提高了其正极材料的倍率性能。但以上两种合成策略有着合成步骤繁杂且控制变化流速的方式不利于元素比例的调控,重复性差等问题。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种三元正极材料前驱体及其简单可行的制备方法,用于改善现有技术存在的弊端,提高层状高镍三元电池材料的循环性能、倍率性能和电化学性能。

[0006] 本发明的解决方案是这样实现的:

[0007] 一种三元前驱体,其特征在于:掺杂Nb的高镍氢氧化物为内核,低镍氢氧化物为外壳,化学通式为 $\{[\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{M}_{z1}\text{Nb}_{(1-x1-y1-z)}]_n[\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{M}_{(1-x2-y2)}]_{1-n}\}(\text{OH})_2$,其中, $0.7 \leq x1 \leq 0.9$, $0.01 \leq y1 \leq 0.2$, $0.01 \leq z1 \leq 0.4$, $0.4 \leq x2 \leq 0.7$, $0.01 \leq y2 \leq 0.4$, $0.4 \leq n \leq 0.7$,M=Mn或Al。

[0008] Nb的掺杂能提高层状正极材料的稳定性,增加了其导电性,进而改善正极材料的

倍率性能。内部高镍掺杂铌有利于在后续煅烧制备正极材料时减少 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,外部相对高钴有利于稳定层状结构。由于正极材料延续了前驱体的形貌结构,这种浓度分层掺杂Nb的结构可以降低阳离子混排,提高导电性,使得锂离子通道更易于 Li^+ 的嵌插,提高了 Li^+ 扩散速率,从而有效地提高了三元正极材料的电化学性能。

[0009] 此外,本发明的浓度分层掺杂Nb三元正极材料前驱体与氢氧化锂混合,在氧气气氛下烧结制备得到浓度分层掺杂Nb三元正极材料,其循环性能有明显的提升。

[0010] 本发明另提供一种上述三元前驱体的制备方法的解决方案,是这样实现的:

[0011] 一种三元前驱体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0012] (1)采用可溶性镍盐、钴盐以及锰盐或铝盐配制总浓度相同但镍、钴以及锰或铝的摩尔比例不同的A、B两份溶液,其中A溶液中Ni的浓度高于B溶液中Ni的浓度;配制铌盐溶液、氢氧化钠溶液以及氨水溶液;

[0013] (2)在反应设备中加入配制好的氨水溶液、氢氧化钠溶液,在搅拌状态下调节氨浓度至5-12g/L,调节pH至10-12;

[0014] (3)继续向反应设备中加入配制好的A溶液和铌盐溶液,通过氨水溶液和氢氧化钠溶液控制反应过程的氨浓度为5-12g/L,pH为10-12;实时测试反应设备中悬浊液的粒度,待中位粒子粒度达到2-12 μm 后,搅拌陈化;

[0015] (4)待步骤(3)中的陈化结束后,向反应设备中加入B盐溶液,并通过氨水溶液、氢氧化钠溶液调节反应过程的氨浓度为5-10g/L,pH值为10-14;实时测试反应设备中悬浊液的粒度,待中位粒子粒度达到10-16 μm 后,搅拌陈化;

[0016] (5)待步骤(4)中的陈化结束后,分离、洗涤、干燥固体产物,即制备得到三元前驱体。

[0017] 进一步的,

[0018] 步骤(1)中,所述A、B溶液的总浓度为1-5mol/L,氢氧化钠浓度为10-25mol/L,氨浓度28-30wt%。

[0019] 进一步的,

[0020] 步骤(1)中,A溶液中镍的摩尔量占镍钴锰或镍钴铝总摩尔量的0.7-0.9;B溶液中镍的摩尔量占镍钴锰或镍钴铝总摩尔量的0.4-0.6;

[0021] 进一步的,

[0022] 步骤(1)中,所述镍盐、钴盐、锰盐为硫酸盐、碳酸盐或硝酸盐;铝盐为硝酸铝、碳酸铝、硫酸铝或偏铝酸钠。

[0023] 进一步的,

[0024] 步骤(1)中,所述铌盐溶液的浓度为0.01-2mol/L,铌盐为草酸铌铵、草酸铌、硝酸铌、硫酸铌或乙酸铌。

[0025] 进一步的,

[0026] 步骤(2)、(3)、(4)中,控制反应温度在40-80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0027] 进一步的,

[0028] 步骤(3)中,搅拌速率为200-800rpm。

[0029] 进一步的,

[0030] 步骤(3)中的搅拌陈化时间为1-5h。

[0031] 进一步的,

[0032] 步骤(4)中,搅拌速率为600-1000rpm。

[0033] 本发明提供的前驱体的制备方法,前期在反应釜中以高镍配比的镍钴锰或镍钴铝的可溶盐水溶液、铌盐与氢氧化钠水溶液在氨的络合下进行共沉淀反应,制备出适宜粒度的掺铌三元氢氧化物;后期在此基础上生长低镍配比的镍钴锰三元氢氧化物,合成出具有内部高镍外部低镍的浓度分层结构掺铌三元正极材料前驱体。整个过程中,内部高镍掺杂铌有利于在后续煅烧制备正极材料时减少 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,外部相对高钴有利于稳定层状结构。

附图说明

[0034] 构成本发明的一部分的附图用来提供对本发明的进一步理解。

[0035] 图1为实施例1所制备的 $[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.13}\text{Nb}_{0.004})_{0.7}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.3}](\text{OH})_2$ 三元正极材料前驱体的SEM图。

[0036] 图2为实施例1所制备的 $[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.13}\text{Nb}_{0.004})_{0.7}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.3}](\text{OH})_2$ 三元正极材料前驱体的剖面图。

[0037] 图3为实施例1所制备的 $[(\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.13}\text{Nb}_{0.004})_{0.7}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.3}]\text{O}_2$ 正极材料的循环曲线。

具体实施方式

[0038] 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。

[0039] 实施例1

[0040] 一种三元前驱体的制备方法,如下所述:

[0041] (1)使用六水硫酸镍、七水硫酸钴、一水硫酸锰按Ni:Co:Mn的摩尔比例0.80:0.06:0.13和0.50:0.20:0.30分别配制总浓度为2.0mol/L的镍、钴、锰混合可溶盐A、B溶液,配制浓度为0.048mol/L的草酸铌铵溶液,配制浓度为10mol/L的氢氧化钠水溶液,配制浓度为12mol/L的氨水溶液。

[0042] (2)在50L的反应釜中加入1/2体积的60℃纯水,在搅拌速率为400rpm的条件下,加入10mol/L的氨水溶液,调节至氨浓度为6.5g/L,随后,加入氢氧化钠溶液,调节pH为12。

[0043] (3)在步骤(2)的基础上,在50L的反应釜中加入A盐溶液、草酸铌铵溶液、氨水溶液、氢氧化钠溶液,整个过程中氨浓度维持在6-8g/L,pH维持在11.5-12.0。

[0044] (4)实时测试反应釜中反应液的颗粒度,待中位粒子达到3.5-5.0 μm 后停止反应,继续搅拌陈化2h,之后对满釜物料进行1/2容积分釜。

[0045] (5)陈化结束后,向反应釜通入中B盐溶液、氨水溶液、氢氧化钠溶液,在搅拌速率为800rpm下调节氨浓度以及pH值,待中位粒度稳定到10.5-12.5 μm 且A、B两种盐所形成的氢氧化物的比例达到7:3后停釜,陈化。

[0046] (6)反应釜陈化结束之后,将反应釜中的反应产物用离心机洗涤,控制洗涤用碱以及纯水温度为70℃,待成品Na和S含量分别小于150ppm以及800ppm,停止洗涤;将洗涤后的固体颗粒物料在140℃下干燥;过400目筛网筛分,即得浓度分层掺Nb三元前驱体,密封保存

即可。

[0047] 如图1所示,本实施例制备得到的掺Nb三元前驱体 $[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.13}\text{Nb}_{0.004})_{0.7}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.3}](\text{OH})_2$,一次颗粒细小且致密,晶体结构有序排布。

[0048] 如图2所示,本实施例制备得到的掺Nb三元前驱体 $[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.13}\text{Nb}_{0.004})_{0.7}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.3}](\text{OH})_2$,呈现分层结构。

[0049] 如图3所示,本实施例1制备得到的三元前驱体进一步制备成正极材料,可以看出制备得到的正极材料 $[(\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.13}\text{Nb}_{0.004})_{0.7}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.3}]\text{O}_2$ 具有优秀的循环性能。

[0050] 实施例2

[0051] 一种三元前驱体的制备方法,如下所述:

[0052] (1)使用六水硫酸镍、七水硫酸钴、一水硫酸锰按Ni: Co: Mn的摩尔比例0.90: 0.04: 0.58和0.50: 0.15: 0.35分别配制总浓度为2.5mol/L的镍、钴、锰混合可溶盐A、B溶液,配制浓度为0.1mol/L的草酸铈溶液,配制浓度为8mol/L的氢氧化钠水溶液,配制浓度为15mol/L的氨水溶液。

[0053] (2)在650L的反应釜中通入1/2体积的60℃纯水,在搅拌速率为800rpm的条件下,加入15mol/L的氨水溶液,调节至氨浓度为8.5g/L,随后,加入氢氧化钠溶液,调节pH为11.8。

[0054] (3)在反应釜中加入A盐溶液、草酸铈溶液、氨水溶液、氢氧化钠溶液,整个过程中氨浓度维持在6-8g/L,pH维持在11.5-12.5。

[0055] (4)对反应釜中的反应液进行实时粒度测试,待中位粒子达到3.5-4.3μm后停止反应,继续搅拌陈化2h,之后对满釜物料进行分釜。

[0056] (5)向反应釜加入中B盐溶液、氨水溶液、氢氧化钠溶液,在搅拌速率为600 rpm下调节氨浓度以及pH值,待中位粒度稳定到10.5-12.5μm且A、B两种盐所形成的氢氧化物的比例达到8: 2后停釜。

[0057] (6)反应釜陈化结束之后,将反应釜中的反应产物用离心机洗涤,控制洗涤用碱以及纯水温度为70℃,待成品Na和S含量分别小于150ppm以及800ppm,停止洗涤;将洗涤后的固体颗粒物料干燥;过400目筛网筛分,即得浓度分层掺Nb三元前驱体,密封保存即可。

[0058] 实施例3

[0059] 一种三元前驱体的制备方法,如下所述:

[0060] (1)使用六水硝酸镍、六水硝酸钴、四水硝酸锰按Ni: Co: Mn的摩尔比例0.90: 0.04: 0.58配制浓度为2.0mol/L的镍钴锰可溶盐A溶液,使用六水硝酸镍、六水硝酸钴、十六水硫酸铝按Ni:Co:Al的摩尔比例0.55: 0.15: 0.30,配制总浓度为2.0mol/L的镍、钴、铝混合可溶盐B溶液,配制浓度为0.048mol/L的草酸铈铵溶液;配制浓度为8mol/L的氢氧化钠水溶液和浓度为12mol/L的氨水溶液。

[0061] (2)在50L的反应釜中加入1/2体积的60℃纯水,在搅拌速率为800rpm的条件下,加入12mol/L的氨水溶液,调节至氨浓度为8.5g/L,随后,加入氢氧化钠溶液,调节pH为11.8。

[0062] (3)在反应釜中加入A盐溶液、草酸铈溶液、氨水溶液、氢氧化钠溶液,整个过程中氨浓度维持在6-8g/L,pH维持在11.5-12.5。

[0063] (4)对反应釜中的反应液进行实时粒度测试,待中位粒子达到3.5-4.3μm后停止反

应,继续搅拌陈化2h,之后对满釜物料进行分釜。

[0064] (5)向反应釜中加入B盐溶液、氨水溶液、氢氧化钠溶液,在搅拌速率为600 rpm的条件下调节氨浓度以及pH值,待粒度稳定到11.5-13.5 μm ,且A、B两种盐所形成的氢氧化物的比例达到9:1后停釜。

[0065] (6)反应釜陈化结束之后,将反应釜中的反应产物用离心机洗涤,控制洗涤用碱量以及纯水温度为70 $^{\circ}\text{C}$,待成品Na和S含量分别小于150ppm以及800ppm,停止洗涤;将洗涤后的固体颗粒物料在150 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥;过400目筛网筛分,即得预氧化三元镍钴锰前驱体,密封保存即可。

[0066] 实施例4

[0067] 一种三元前驱体的制备方法,如下所述:

[0068] (1)使用六水硫酸镍、七水硫酸钴、十六水硫酸铝按Ni:Co:Al的摩尔比例0:88:0.09:0.03和0.55:0.15:0.30分别配制总浓度为2.0mol/L的镍、钴、铝混合可溶盐A、B溶液;配制浓度为0.048mol/L的乙酸铈溶液,配制浓度为8mol/L的氢氧化钠水溶液和浓度为12mol/L的氨水溶液。

[0069] (2)在30L的反应釜中加入1/2体积的60 $^{\circ}\text{C}$ 纯水,在搅拌速率为800rpm的条件下,加入12mol/L的氨水溶液,调节至氨浓度为8.5g/L,随后,加入氢氧化钠溶液,调节PH为11.8。

[0070] (3)在30L的反应釜中同时加入A盐溶液、乙酸铈溶液、氨水溶液、氢氧化钠溶液,整个过程中氨浓度维持在6-8 g/L,pH维持在11.5-12.5。

[0071] (4)对反应釜中反应液进行实时粒度测试,待中位粒子达到3.5-4.3 μm 后停止反应,继续搅拌陈化2h。

[0072] (5)随后,向反应釜中加入B盐溶液、氨水溶液、氢氧化钠溶液,在搅拌速率为600 rpm的条件下调节氨浓度以及pH值,待粒度稳定到11.5-13.5 μm ,且A、B两种盐所形成的氢氧化物的比例达到7.5:2.5后停釜。

[0073] (6)反应釜陈化结束之后,将反应釜中的反应产物用离心机洗涤,控制洗涤用碱量以及纯水温度为70 $^{\circ}\text{C}$,待成品Na和S含量分别小于150ppm以及800ppm,停止洗涤;将洗涤后的固体颗粒物料在140 $^{\circ}\text{C}$ 干燥;过400目筛网筛分,即得三元镍钴铝前驱体,密封保存即可。

[0074] 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。

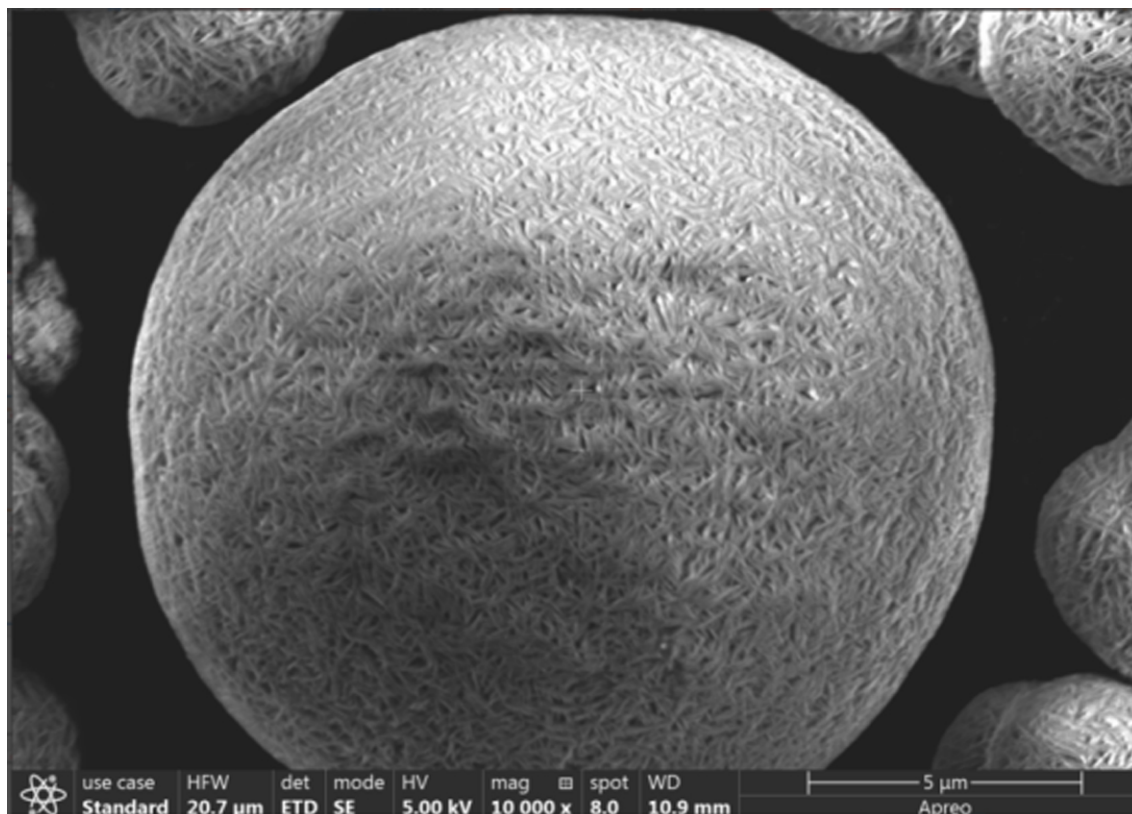


图1

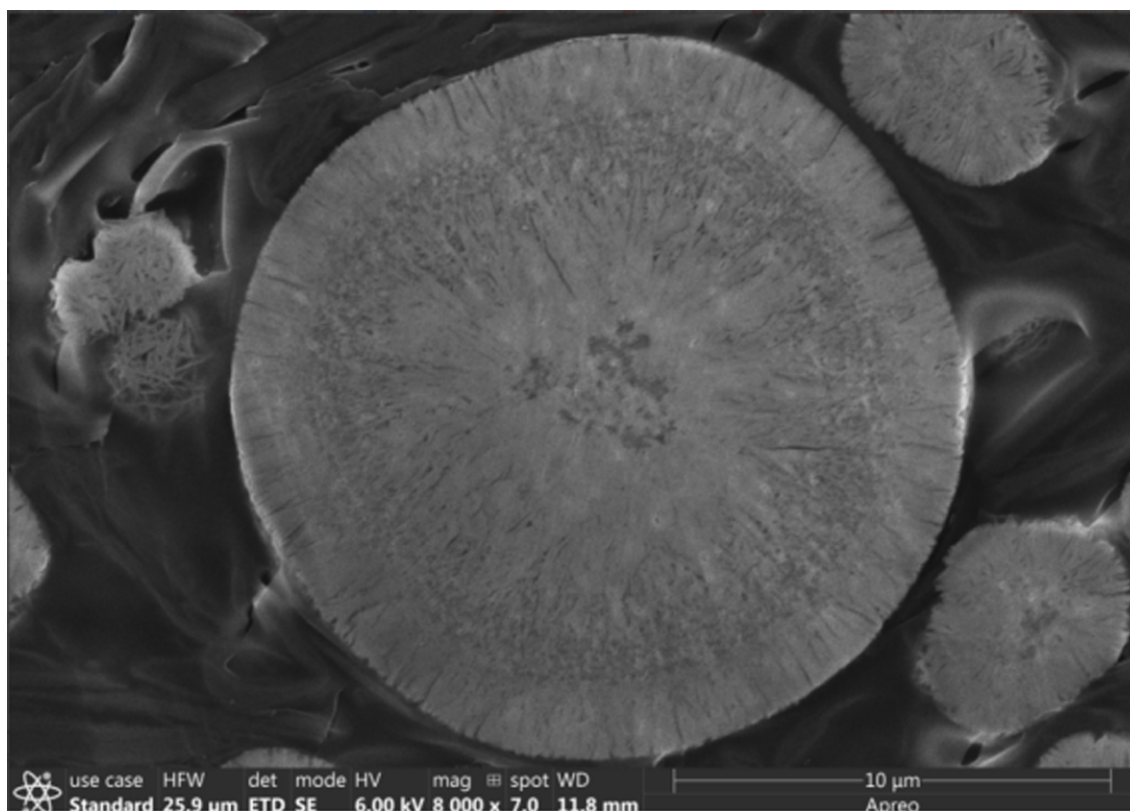


图2

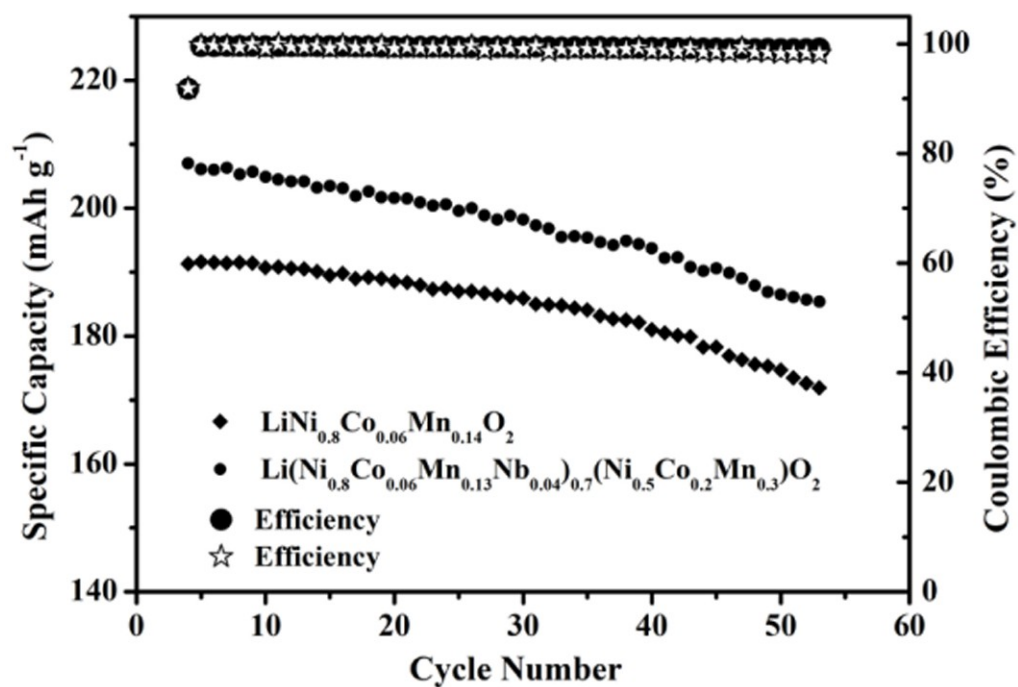


图3