



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115385400 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 25

(21) 申请号 202211322604.9

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2022.10.27

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 宜宾锂宝新材料有限公司

地址 644000 四川省宜宾市翠屏区兴港路
东段2号

(72) 发明人 郝长旺 张萍 徐子昂 朱勇
周宇环 龚仕洪 张彬 范未峰
王政强 张郑

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463

专利代理师 郭莲梅

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

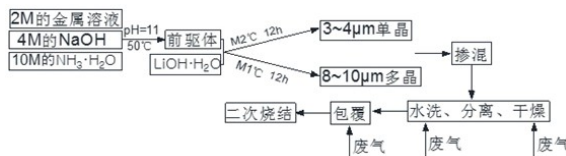
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种高镍低钴正极材料及其制备方法和锂离子
电池

(57) 摘要

本发明公开了一种高镍低钴正极材料及其
制备方法和锂离子电池,涉及锂电池技术领域。
通过将正极材料制备过程中一次烧结、二次烧结
过程产生的废气进行利用,将一次烧结产生的废
气用于掺混后的水洗过程以及包覆过程,在水洗
后干燥过程中通入二次烧结所产生的废气和/或
一次烧结冷却段所产生的废气。本发明中的制备
方法能够降低水洗过程中表面LiOH的溶解速度,
延缓材料表面NiO岩盐相的生成。另外,在包覆过
程中加入类似补锂剂与包覆物反应,有助于二次
烧结过程中合成离子导电性较好的包覆物,提高
材料的循环性能。



1. 一种高镍低钴正极材料的制备方法,其特征在于,包括:

将制备得到的单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体分别与锂源在氧气气氛下进行一次烧结后得到镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料,将所述镍钴锰单晶材料和所述镍钴锰多晶材料进行掺混,然后依次进行水洗、固液分离和干燥,将干燥后的物料和包覆剂混合后进行二次烧结;

其中,单晶镍钴锰前驱体的颗粒尺寸小于多晶镍钴锰前驱体的颗粒尺寸;

所述水洗的过程所采用的水洗溶液的制备过程包括:将一次烧结所产生的废气与水混合;

所述干燥过程所采用的气氛选自二次烧结所产生的废气和一次烧结冷却段所产生的废气中的至少一种;

将干燥后的物料和包覆剂混合过程中,通入一次烧结所产生的废气。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述一次烧结的过程包括:

将所述单晶镍钴锰前驱体与锂源混合在氧气气氛、810°C-925°C的条件下烧结10h-15h得到所述镍钴锰单晶材料;

将所述多晶镍钴锰前驱体与锂源混合在氧气气氛、700°C-850°C的条件下烧结8h-12h得到所述镍钴锰多晶材料;

其中,所述锂源选自氢氧化锂、硝酸锂和氯化锂中的至少一种;

单晶镍钴锰前驱体颗粒D50为3μm-4μm,多晶镍钴锰前驱体颗粒D50为8μm-10μm。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述单晶镍钴锰前驱体和所述多晶镍钴锰前驱体的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$, $x+y+z=1$; $x=0.65\sim 0.95$; $y=(1-x)/(x+1)$;

所述单晶镍钴锰前驱体和所述多晶镍钴锰前驱体进行一次烧结时,控制前驱体和所述锂源中锂元素的摩尔比为1:m, $m=1.04-1.07$ 。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述单晶镍钴锰前驱体和所述多晶镍钴锰前驱体均是采用共沉淀反应制备而得,制备过程包括:

将镍盐、钴盐和锰盐按照镍钴锰摩尔比为x:y:z混合,在加入沉淀剂和螯合剂的条件下进行共沉淀,共沉淀过程控制在惰性气氛下进行,控制体系pH值为10.5-11.5,温度为45°C-55°C,当沉积得到所需尺寸的前驱体后进行水洗、干燥;

其中,所述沉淀剂为3mol/L-5mol/L的氢氧化钠溶液,所述螯合剂为8mol/L-12mol/L的氨水溶液。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将所述镍钴锰单晶材料和所述镍钴锰多晶材料进行掺混的过程包括:将所述镍钴锰单晶材料粉碎至D50为3μm-5μm,将所述镍钴锰多晶材料粉碎至D50为9μm-11μm,将粉碎后的所述镍钴锰单晶材料和所述镍钴锰多晶材料按照质量比为2:4-10混合。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,水洗溶液的制备过程包括:将一次烧结所产生废气通入水中,每升水对应废气的体积为 $3\text{m}^3-5\text{m}^3$;

在水洗时,将掺混后的物料置于所述水洗溶液中,在搅拌的条件进行水洗;控制每升水洗溶液对应掺混后的物料的质量为0.5kg-2kg;

在水洗时,控制搅拌频率为100Hz-200Hz,搅拌时间为10min-20min。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在水洗后进行固液分离,将得到的固

体物料在搅拌的条件下进行干燥,在干燥过程中以40L/min-60L/min的速率通入废气;控制搅拌速率为50rpm-200rpm,干燥时间为4h-8h;

其中,所述固液分离是采用压滤的方式进行。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将干燥后的物料与所述包覆剂在一次烧结升温区产生的废气条件下进行混合,混合之后进行二次烧结;

混合过程中,控制搅拌速率为400rpm-800rpm,搅拌时间为20min-60min;控制二次烧结的烧结温度为280°C-550°C,烧结时间为4h-8h;

所述包覆剂选自硼酸、氢氧化铝、氧化钛中的至少一种;控制包覆元素的包覆量为500ppm-1500ppm。

9. 一种高镍低钴正极材料,其特征在于,通过权利要求1-8中任一项所述的制备方法制备而得。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求9所述的高镍低钴正极材料。

一种高镍低钴正极材料及其制备方法和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体而言,涉及一种高镍低钴正极材料及其制备方法和锂离子电池。

背景技术

[0002] 高镍正极材料,如镍钴锰正极材料,这类正极材料具有良好的循环性能、较高的比容量、很好的安全性和低廉的成本,因而获得广泛的研究和应用。镍钴锰正极材料的制备一般是先利用共沉淀法制备镍钴锰前驱体,然后再进行烧结得到正极材料。

[0003] 镍钴锰正极材料一次烧结和二次烧结均使用氧气作为烧结气氛,烧结后大量的废气排入大气中,废气中含有一定量的锂化合物易造成大气污染,同时也是一种能源的浪费。

[0004] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高镍低钴正极材料及其制备方法和锂离子电池,旨在将正极材料制备过程中的废气用于正极材料制备过程中,显著提升正极材料的电化学性能。

[0006] 本发明是这样实现的:

第一方面,本发明提供一种高镍低钴正极材料的制备方法,包括:

将制备得到的单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体分别与锂源在氧气气氛下进行一次烧结后得到镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料,将镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料进行掺混,然后依次进行水洗、固液分离和干燥,将干燥后的物料和包覆剂混合后进行二次烧结;

其中,单晶镍钴锰前驱体的颗粒尺寸小于多晶镍钴锰前驱体的颗粒尺寸;

水洗的过程所采用的水洗溶液的制备过程包括:将一次烧结所产生的废气与水混合;

干燥过程所采用的气氛选自二次烧结所产生的废气和一次烧结冷却段所产生的废气中的至少一种;

将干燥后的物料和包覆剂混合过程中,通入一次烧结所产生的废气。

[0007] 在可选的实施方式中,一次烧结的过程包括:

将单晶镍钴锰前驱体与锂源混合在氧气气氛、810°C-925°C的条件下烧结10h-15h得到镍钴锰单晶材料;

将多晶镍钴锰前驱体与锂源混合在氧气气氛、700°C-850°C的条件下烧结8h-12h得到镍钴锰多晶材料;

其中,锂源选自氢氧化锂、硝酸锂和氯化锂中的至少一种;

单晶镍钴锰前驱体颗粒D50为3 μ m-4 μ m,多晶镍钴锰前驱体颗粒D50为8 μ m-10 μ m。

[0008] 在可选的实施方式中,单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体的化学式为

$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2, x+y+z=1; x=0.65\sim 0.95; y=(1-x)/(x+1);$

单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体进行一次烧制时,控制前驱体和锂源中锂元素的摩尔比为1:m,m=1.04-1.07。

[0009] 在可选的实施方式中,单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体均是采用共沉淀反应制备而得,制备过程包括:

将镍盐、钴盐和锰盐按照镍钴锰摩尔比为x:y:z混合,在加入沉淀剂和螯合剂的条件下进行共沉淀,共沉淀过程控制在惰性气氛下进行,控制体系pH值为10.5-11.5,温度为45°C-55°C,当沉积得到所需尺寸的前驱体后进行水洗、干燥;

其中,沉淀剂为3mol/L-5mol/L的氢氧化钠溶液,螯合剂为8mol/L-12mol/L的氨水溶液。

[0010] 在可选的实施方式中,将镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料进行掺混的过程包括:将镍钴锰单晶材料粉碎至D50为3μm-5μm,将镍钴锰多晶材料粉碎至D50为9μm-11μm,将粉碎后的镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料按照质量比为2:4-10混合。

[0011] 在可选的实施方式中,水洗溶液的制备过程包括:将一次烧制所产生废气通入水中,每升水对应废气的体积为3m³-5m³;

在水洗时,将掺混后的物料置于水洗溶液中,在搅拌的条件进行水洗;控制每升水洗溶液对应掺混后的物料的质量为0.5kg-2kg;

在水洗时,控制搅拌频率为100Hz-200Hz,搅拌时间为10min-20min。

[0012] 在可选的实施方式中,在水洗后进行固液分离,将得到的固体物料在搅拌的条件下进行干燥,在干燥过程中以40L/min-60L/min的速率通入废气;控制搅拌速率为50rpm-200rpm,干燥时间为4h-8h;

其中,固液分离是采用压滤的方式进行。

[0013] 在可选的实施方式中,将干燥后的物料与包覆剂在一次烧制升温区产生的废气条件下进行混合,混合之后进行二次烧制;

混合过程中,控制搅拌速率为400rpm-800rpm,搅拌时间为20min-60min;控制二次烧制的烧制温度为280°C-550°C,烧制时间为4h-8h;

包覆剂选自硼酸、氢氧化铝、氧化钛中的至少一种;控制包覆元素的包覆量为500ppm-1500ppm。

[0014] 第二方面,本发明提供一种高镍低钴正极材料,通过前述实施方式中任一项的制备方法制备而得。

[0015] 第三方面,本发明提供一种锂离子电池,包括前述实施方式的高镍低钴正极材料。

[0016] 本发明具有以下有益效果:通过将正极材料制备过程中一次烧制、二次烧制过程产生的废气进行利用,将一次烧制产生的废气用于掺混后的水洗过程以及包覆过程,在水洗后干燥过程中通入二次烧制所产生的废气和/或一次烧制冷却段所产生的废气,能够显著提升正极材料的循环性能。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对

范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0018] 图1为制备单晶和多晶的流程图;

图2为实施例和对比例制备得到产品的XRD图。

具体实施方式

[0019] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0020] 为有效将高镍材料制备过程中产生的废气合理利用,本发明实施例提供一种高镍低钴正极材料的制备方法,请参照图1,包括:

S1、镍钴锰前驱体制备

镍钴锰前驱体的制备方法不限,可以采用常用的共沉淀法进行制备,分别制备单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体,多晶镍钴锰前驱体粒径更大,单晶镍钴锰前驱体粒径较小,用于后续大小颗粒的掺杂。一般而言,大颗粒产品容量更高,小颗粒产品循环性能更为优异,利用大小颗粒掺杂可以制备综合性能更好、结构致密的产品。

[0021] 在一些实施例中,单晶镍钴锰前驱体颗粒D50为 $3\mu\text{m}$ - $4\mu\text{m}$ (如 $3.0\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 等),多晶镍钴锰前驱体颗粒D50为 $8\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ (如 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 等)。

[0022] 在一些实施例中,单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体的化学式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$, $x+y+z=1$; $x=0.65\sim 0.95$; $y=(1-x)/(x+1)$ 。如 x 可以为 0.65 、 0.70 、 0.75 、 0.80 、 0.85 、 0.90 、 0.95 等, y 四舍五入后保留两位有效数字。

[0023] 在一些实施例中,单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体均是采用共沉淀反应制备而得,制备过程包括:将镍盐、钴盐和锰盐按照镍钴锰摩尔比为 $x:y:z$ 混合,在加入沉淀剂和螯合剂的条件下引发共沉淀,共沉淀过程控制在惰性气氛下进行,控制体系pH值为 10.5 - 11.5 (如 10.5 、 11.0 、 11.5 等),温度为 45°C - 55°C (45°C 、 50°C 、 55°C 等),当沉积得到所需尺寸的前驱体后进行水洗、干燥。通过多次水洗可以有效去除残留的化学物质,干燥可以是在 100°C - 150°C (如 120°C)的烘箱中干燥 20h - 30h (如 24h)左右。

[0024] 需要说明的是,共沉淀法是制备镍钴锰前驱体的常用方法,利用镍盐、钴盐和锰盐在碱性条件下共沉淀而得。

[0025] 在一些实施例中,沉淀剂可以但不限于 3mol/L - 5mol/L 的氢氧化钠溶液,具体浓度可以为 3mol/L 、 4mol/L 、 5mol/L 等;螯合剂可以但不限于 8mol/L - 12mol/L 的氨水溶液,具体浓度可以为 8mol/L 、 10mol/L 、 12mol/L 等。

[0026] 具体地,惰性气体可以但不限于氮气,镍盐、钴盐和锰盐可以但不限于硫酸盐。

[0027] S2、一次烧结

将制备得到的单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体分别与锂源在氧气气氛下进行一次烧结后得到镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料。将单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体分别进行一次烧结,分别得到镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料,烧结气氛可以为50%以上的氧气气氛。

[0028] 在实际操作过程中,一次烧结的过程包括:将单晶镍钴锰前驱体与锂源混合在氧气气氛、810℃-925℃(如810℃、850℃、900℃、925℃等)的条件下烧结10h-15h(如10h、12h、15h等)得到微米级镍钴锰单晶材料。类似地,将多晶镍钴锰前驱体与锂源混合在氧气气氛、700℃-850℃(如700℃、750℃、800℃、850℃等)的条件下烧结8h-12h(如8h、10h、12h等)得到镍钴锰多晶材料。在较高温度下烧结得到镍钴锰单晶材料,在较低温度下烧结得到镍钴锰多晶材料,用于后续的掺混过程。

[0029] 在一些实施例中,前驱体和锂源混合的过程可以在球磨罐中进行,以提高原料混合的均匀度。

[0030] 在一些实施例中,单晶镍钴锰前驱体和多晶镍钴锰前驱体进行一次烧结时,控制前驱体($\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$)和锂源(如 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)中锂元素的摩尔比为1:m,m=1.04-1.07,如1.04、1.05、1.06、1.07等。

[0031] 在一些实施例中,锂源选自氢氧化锂、硝酸锂和氯化锂中的至少一种,锂源可以为以上任意一种或几种。

[0032] S3、掺混

将镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料进行掺混,有利于制备得到容量和循环性能均较为优异的产品。

[0033] 在一些实施例中,将镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料进行掺混的过程包括:将镍钴锰单晶材料粉碎至D50为 $3\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ (如 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 等),将镍钴锰多晶材料粉碎至D50为 $9\mu\text{m}$ - $11\mu\text{m}$ (如 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 等),将粉碎后的镍钴锰单晶材料和镍钴锰多晶材料按照质量比为2:4-10混合,如质量比可以为2:4、2:6、2:8、2:10等。

[0034] 具体地,镍钴锰单晶材料粉碎过程可以使用颚破机、对辊机、气流磨等方式,在此不做限定。镍钴锰多晶材料粉碎过程可以使用颚破机、对辊机、机械磨等方式,在此不做限定。

[0035] S4、中间处理

将步骤S3中得到的掺混产物依次进行水洗、固液分离和干燥,通过水洗去除残碱,经固液分离后得到固体物料,将固体物料进行干燥去除水分。

[0036] 具体地,水洗的过程所采用的水洗溶液的制备过程包括:将一次烧结所产生的废气(含有锂化合物的氧气)与水混合;干燥过程所采用的气氛选自二次烧结所产生的废气和一次烧结冷却段所产生的废气中的至少一种,干燥气氛所采用的气氛为温度大于 120°C 的废气,成分是比较纯净的氧气,几乎不含锂化合物。

[0037] 需要说明的是,将高镍一次烧结产生的废气(含有锂化合物的氧气)通入到水溶液合成一定Li含量的溶液作为水洗溶液,降低残碱的溶解速度,延缓材料表面NiO岩盐相的生成。使用将高镍二次烧结或一次烧结冷却段产生的废气($>120^\circ\text{C}$,较纯净的氧气,几乎不含锂化合物)直接通入可搅拌的容器中,一边搅拌一边使用废气余热将材料干燥,氧气气氛中干燥可防止材料表面残碱与空气中水、二氧化碳反应。

[0038] 在一些实施例中,水洗溶液的制备过程包括:将一次烧结所产生废气通入水中合成一定 Li^+ 含量的溶液,每升水对应废气的体积为 3m^3 - 5m^3 ,如 3m^3 、 4m^3 、 5m^3 等,气体的体积是常温常压下进行测定的。在水洗时,将掺混后的物料置于水洗溶液中,在搅拌的条件进行水洗;控制每升水洗溶液对应掺混后的物料的质量为 0.5kg - 2kg ,如 0.5kg 、 1.0kg 、 1.5kg 、

2.0kg等。

[0039] 在一些实施例中,在水洗时,控制搅拌频率为100Hz-200Hz,搅拌时间为10min-20min,通过搅拌和控制水洗时间,以充分去除残碱。搅拌机的搅拌频率可以为100Hz、150Hz、200Hz等,搅拌时间可以为10min、15min、20min等。

[0040] 在一些实施例中,在水洗后进行固液分离,固液分离可以但不限于压滤的方式,采用压滤的方式以更充分的去除液体物料。

[0041] 在一些实施例中,将得到的固体物料在搅拌的条件下进行干燥,在干燥过程中以40L/min-60L/min的速率通入废气;控制搅拌速率为50rpm-200rpm6h(可以以搅拌10min停10min的方式进行操作),干燥时间为4h-8h;通过高温废气进行干燥,达到节能降耗的目的,一边搅拌一边使用废气余热将材料干燥,氧气气氛中干燥可防止材料表面残碱与空气中水、二氧化碳反应。具体地,干燥可以是在VC混合机中进行,控制搅拌速率可以为50rpm、100rpm、150rpm、200rpm等,搅拌时间可以为4h、6h、8h等,废气通入的速率可以为40L/min、50L/min、60L/min等。

[0042] S5、二次烧结

将干燥后的物料和包覆剂混合后进行二次烧结;将干燥后的物料和包覆剂混合过程中,通入一次烧结所产生的废气。

[0043] 需要说明的是,物料干燥后通过一次烧结升温区产生的废气(含有锂化合物的氧气),同时在材料中加入金属氧化物作为包覆剂,有助于二次烧结过程中合成离子导电性较好的包覆物,提高材料的循环性能。

[0044] 在一些实施例中,将干燥后的物料与包覆剂在一次烧结升温区产生的废气条件下进行混合,混合之后进行二次烧结。一次烧结升温区产生的废气锂含量更高,更适合于用于包覆阶段使用。混合过程中,控制搅拌速率为400rpm-800rpm,如400rpm、600rpm、800rpm等;搅拌时间为20min-60min,如20min、40min、60min等。

[0045] 在一些实施例中,二次烧结的气氛可以为空气或氧气,优选为氧气。控制二次烧结的烧结温度为280℃-550℃,如280℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃等;烧结时间为4h-8h,如可以为4h、6h、8h等。

[0046] 在一些实施例中,包覆剂选自硼酸、氢氧化铝、氧化钛中的至少一种,也就是说,包覆元素可以为B、Al、Ti等。控制包覆元素的包覆量为500ppm-1500ppm,如500ppm、1000ppm、1500ppm等。

[0047] 需要补充的是,在烧结过程中一般是在管式炉中进行操作,炉体分为升温段、保温段和降温段,每一段工作的时间不同,可以分别收集各段产生的废气。

[0048] 本发明实施例还提供一种高镍低钴正极材料,通过上述制备方法制备而得,其具有较高的容量和较好的循环性能,可以进一步制备得到锂离子电池,具有非常好的市场应用前景。

[0049] 具体地,高镍低钴正极材料化学式为 $\text{Li}_m\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z$, $1.04 \leq m \leq 1.07$, $x+y+z=1$; $x=0.65 \sim 0.95$; $y=(1-x)/(x+1)$ 。

[0050] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0051] 实施例1

本实施例提供一种高镍低钴正极材料的制备方法,包括:

(1) 镍钴锰前驱体制备

在连续搅拌的50L反应罐中注入 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后形成的溶液,控制镍钴锰总摩尔浓度为 2mol/L , $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ 的摩尔比= $x:y:z$,过程中一直通入氮气,温度保持恒定在 50°C 。在搅拌反应器的同时加入 4mol/L NaOH 溶液(沉淀剂)和 10mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液(螯合剂),保持体系pH值在11.0,氨值为 10g/L 。沉淀完成后,用蒸馏水进行水洗,然后在 120°C 的烘箱中干燥24h。

[0052] 分别采用上述方法制备得到单晶前驱体颗粒D50为 $3\sim 4\mu\text{m}$,多晶前驱体颗粒D50为 $8\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0053] (2) 一次烧结

将步骤(1)中制备得到的单晶前驱体颗粒 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 颗粒与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在球磨罐中混合, $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2:\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}=1:m$,将混合物在氧气气氛中在 $M2^\circ\text{C}$ 下煅烧12h,得到微米级单晶 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 颗粒。

[0054] 将步骤(1)中制备得到的多晶前驱体颗粒 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 颗粒与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在球磨罐中混合, $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2:\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}=1:m$,将混合物在氧气气氛中在 $M1^\circ\text{C}$ 下煅烧10h,得到多晶 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 颗粒。

[0055] (3) 掺混

将步骤(2)得到的单晶 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 颗粒粉碎至 $D50=4.0 \pm 1.0\mu\text{m}$,多晶 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 颗粒粉碎至 $D50=10.0 \pm 1.0\mu\text{m}$ 。将粉碎后材料按照单晶和多晶质量比2:8进行掺混。

[0056] (4) 中间处理

将一次烧结产生的 20m^3 废气通入到5L纯水中合成一定 Li^+ 含量的溶液作为水洗溶液,完成后加入步骤(3)掺混后的材料5kg,使用搅拌机按照150Hz频率搅拌15min,后放入压滤机进行压滤30min,压滤后物料放入VC 混合机100rpm速度搅拌6h(以搅拌10min停10min方式进行操作),并一直以 50L/min 的速率通入使用将一次烧结冷却段产生的废气($>120^\circ\text{C}$),6h后物料干燥完成。

[0057] (5) 二次烧结

将干燥后物料加入包覆剂(硼酸),控制B包覆量为1000ppm,同时将通入的气体切换为一次烧结升温区产生的废气(通入速率为 10L/min),600rpm搅拌30min后取出。将混合物料在 $M3$ 温度下烧结6h,过400目筛网得到目标产品。

[0058] 实施例1-7的不同之处仅在于参数取值,参数取值如下:

实施例1:锂配 $m=1.06$, $X=0.82$, $Y=0.10$, $Z=0.08$;温度 $M1=770^\circ\text{C}$, $M2=850^\circ\text{C}$, $M3=300^\circ\text{C}$,包覆B 1000ppm、水洗、干燥、包覆过程中分别通入废气。

[0059] 实施例2:锂配 $m=1.04$, $X=0.65$, $Y=0.25$, $Z=0.15$;温度 $M1=850^\circ\text{C}$, $M2=925^\circ\text{C}$, $M3=295^\circ\text{C}$,包覆B 1000ppm、水洗、干燥、包覆过程中分别通入废气。

[0060] 实施例3:锂配 $m=1.05$, $X=0.75$, $Y=0.14$, $Z=0.11$;温度 $M1=810^\circ\text{C}$, $M2=880^\circ\text{C}$, $M3=290^\circ\text{C}$,包覆B 1000ppm、水洗、干燥、包覆过程中分别通入废气。

[0061] 实施例4:锂配 $m=1.06$, $X=0.85$, $Y=0.08$, $Z=0.07$;温度 $M1=750^\circ\text{C}$, $M2=830^\circ\text{C}$, $M3=285^\circ\text{C}$,包覆B 1000ppm、水洗、干燥、包覆过程中分别通入废气。

[0062] 实施例5:锂配 $m=1.07$, $X=0.92$, $Y=0.04$, $Z=0.04$;温度 $M1=700^\circ\text{C}$, $M2=810^\circ\text{C}$, $M3=280^\circ\text{C}$

℃, 包覆B 1000ppm、水洗、干燥、包覆过程中分别通入废气。

[0063] 实施例6: 锂配 $m=1.06$, $X=0.82$, $Y=0.10$, $Z=0.08$; 温度 $M1=770^{\circ}\text{C}$, $M2=850^{\circ}\text{C}$, $M3=550^{\circ}\text{C}$, 包覆A1 1000ppm、水洗、干燥、包覆过程中分别通入废气。

[0064] 实施例7: 锂配 $m=1.06$, $X=0.82$, $Y=0.10$, $Z=0.08$; 温度 $M1=770^{\circ}\text{C}$, $M2=850^{\circ}\text{C}$, $M3=400^{\circ}\text{C}$, 包覆Ti 1000ppm、水洗、干燥、包覆过程中分别通入废气。

[0065] 对比例1与实施例1的区别仅在于: 水洗、干燥、包覆过程中均未通入废气。

[0066] 对比例2与实施例1的区别仅在于: 水洗、干燥通入废气, 包覆过程中未通入废气。

[0067] 对比例3与实施例1的区别仅在于: 水洗、干燥未通入废气, 包覆过程中通入废气。

[0068] 试验例1

测试实施例和对比例制备得到正极材料的性能, 结果如表1所示。

[0069] 测试方法: 将目标材料装配成扣式半电池: 实施例和对比例制得的材料、导电剂 Super P、粘接剂PVDF 按照质量比90:5:5 使用脱泡机制备镍钴锰酸锂浆料, 采用N-甲基吡咯烷酮(NMP) 调节浆料固含量为38%, 后将调节好的浆料使用自动涂敷机涂布在铝箔上, 真空干燥箱 120°C 干燥、辊压机辊压、切片机冲片后在手套箱中进行扣式 2025 电池装配, 电解液为 1.2mol/L 的 LiPF_6 , 其中溶剂为 $\text{EC}:\text{EMC}=3:7$ (体积比), 隔膜为 Celgard 聚丙烯膜, 采用金属锂片为对电极。将扣式半电池在蓝电测试仪上在电压区间3- 4.3V 之间进行充放电测试。测试0.1C 的首次充电比容量、首次放电比容量和库伦效率, 45°C 下测试1C循环50圈后容量保持率。

[0070] 测试实施例和对比例制备得到产品的XRD图, 测试结果如图2所示。

[0071] 需要说明的是, 在材料本身没有明显的择优取向的情况下, (003) 晶面是过渡金属堆积的面, (104) 晶面是Li/TM均匀分布的面。按照X射线衍射理论, 重原子的散射能力更强。所以(003) 衍射峰的强度在理想情况下应该明显强于(104) 衍射峰。如果(003) 晶面混有Li原子, 就会使(003) 衍射峰降低, 导致两个衍射峰的强度比下降。(006)/(012) 和(018)/(110) 表示层状结构的象征, 这两对衍射峰非常接近, 因为对应的晶面间距很接近。在理想层状结构中, 两对衍射峰在XRD中是能够明显分离; 如果层状结构遭到破坏, 它们对应的晶面间距更加接近, 对应的峰位也会靠近, 导致衍射峰无法分辨。

[0072] 从图中可以看出, 实施例1 和对比例1~3 均获得结晶度较高的三元材

料, (018) 和(110) 这组峰劈裂程度均较为明显, 说明材料保持较好的层状结构。表1 列举了不同实施例及对比例的(003) 及(104) 峰强度的比值, 由上述数据可看出实施例1 较对比例Li/Ni 混排程度较低。

[0073] 表1 实施例和对比例制备得到产品的性能测试结果

项目	I(003)/I(104)	0.1C 放电 容量 mA h / g	首效 /%	1 C 放电 容量 mA h / g	循环 保持率 / % (1C/1C, 45°C)
实施例 1	1.355	213.0	92.0	193	96.6
对比例 1	1.266	211.2	90.4	191.3	94.6
对比例 2	1.278	211.8	91.2	191.9	95.2
对比例 3	1.289	212.3	91.3	192.3	95.5
实施例 2	1.428	194.2	90.2	173.3	98.2
实施例 3	1.386	202.8	90.5	182.5	97.7
实施例 4	1.326	215	92	194	96.2
实施例 5	1.278	221	92.3	200	95.6
实施例 6	1.357	208	91.6	187.5	97.8
实施例 7	1.353	210	91.8	199.6	96.3

综上所述,本发明所提供的高镍低钴正极材料的制备方法可以有效将高镍材料制备过程中产生的废气合理利用,降低水洗过程中表面LiOH 的溶解速度,延缓材料表面NiO 岩盐相的生成。另外,在包覆过程中加入类似补锂剂与包覆物反应,有助于二次烧结过程中合成离子导电性较好的包覆物,提高材料的循环性能。

[0074] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

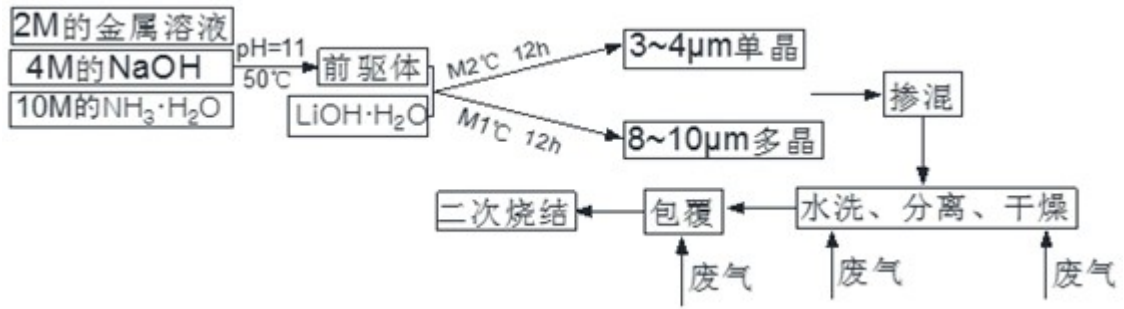


图1

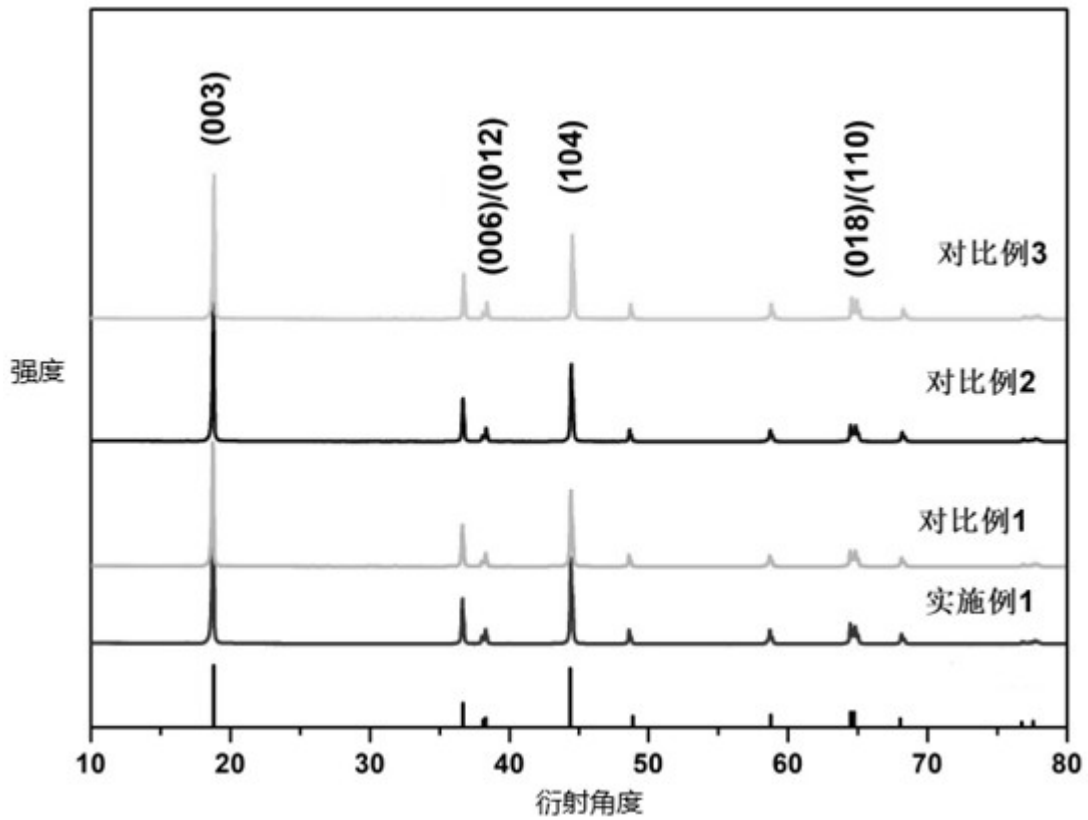


图2