



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106935803 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511014569. 4

(22) 申请日 2015. 12. 31

(71) 申请人 北京当升材料科技股份有限公司

地址 100160 北京市丰台区南四环西路 188
号总部基地 18 区 21 号楼

(72) 发明人 宋顺林 姚静 郑长春 张朋立

(51) Int. Cl.

H01M 4/139(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

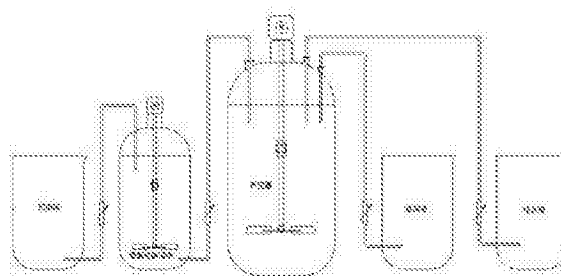
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子电池正极材料的制备方法。将铝溶液逐渐加入到氢氧化钠溶液中并搅拌得到混合碱性溶液,同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入反应器中进行反应,得到的前驱体浆料经过固液分离、洗涤、烘干、筛分,然后与锂源混合、烧结、破碎、筛分,得到铝梯度结构的正极材料,其铝元素含量从颗粒中心到表面连续递增。该方法工艺简单,对设备要求低,成本相对低廉,适于工业化生产。



1. 一种锂离子电池正极材料的制备方法,其包括如下步骤:

(1) 将铝源与氢氧化钠按照一定摩尔比混合配制成铝浓度为 0.05~1.5mol/L 的铝溶液,氢氧化钠配制成 4~11mol/L 的氢氧化钠溶液,含有 Ni、Co、Mn 元素中一种或几种的金属盐配制成 1~3mol/L 的盐溶液,并配制 0.5~14mol/L 的络合剂溶液,其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌装置的容器中;

(2) 将步骤(1)中的铝溶液按一定流速逐渐加入到氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液,同时,将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入反应器中进行反应,过程保持搅拌,控制盐溶液和混合碱性溶液的进液流速,同时控制反应体系的络合剂含量 1~14g/L、反应温度 40~80℃、反应时间 5~50h,得到的前驱体浆料经过固液分离、洗涤、烘干、筛分后,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体;

(3) 将步骤(2)中的前驱体与锂源混合,在空气或氧气气氛中,600~1100℃下,烧结 3~20h,经过破碎、筛分,得到所述锂离子电池正极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述铝源为硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、纯铝粉中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述金属盐为硫酸盐、氯化物、硝酸盐、醋酸盐中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述络合剂为乙二胺四乙酸及其钠盐、氨水、氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述铝源为硫酸铝、硝酸铝、氯化铝中的一种或几种。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述铝溶液是按照铝与氢氧化钠摩尔比 1:4~1:6 的比例混合配制所得。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述氢氧化钠溶液中含有铝元素,其铝浓度为 0~0.1mol/L。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述反应过程向反应器中通入氮气和 / 或加入还原剂。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂中的一种或几种。

10. 如权利要求 1 所述制备方法制备的锂离子电池正极材料,其特征在于所述锂离子电池正极材料为球形,Al 元素含量从颗粒中心到表面连续递增,中位径为 3~25 μm,振实密度为 1.8~3.0g/cm³。

一种锂离子电池正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极材料的制备方法,具体来讲涉及一种锂离子电池用铝梯度结构的球形正极活性材料的制备方法,属于锂离子电池正极材料技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池在现代社会的应用越来越广泛,目前主要应用于手机、笔记本电脑、电动工具和电动车等领域。近年来,随着对大容量锂离子电池需求量的增加,迫切需要开发具有高能量密度、高功率、高安全性、长寿命、环保及价廉的锂离子电池。锂离子电池能量密度的要求越来越高,相应的需要不断提高锂离子电池正极材料的能量密度,但随着材料能量密度的提高,其循环性能、安全性能随之下降,如何在不牺牲容量的情况下,同时改进其循环和安全性能,成为亟待解决的问题。

[0003] 正极材料在重复的充电/放电过程中会发生晶体结构的相变并伴随体积的变化,会造成晶层空间的局部塌陷,导致锂离子嵌入/脱出被阻碍,从而造成极化电阻增加,循环性能下降。现有技术试图通过优化正极材料的合成条件来解决上述问题,然而效果并不理想。这样制备出的正极材料,并不能根本阻止晶体结构的相变,以及脱锂相受热时的相变和分解,因此无法解决由于重复充电/放电循环而导致循环特性严重恶化的问题。

[0004] 目前提高锂离子电池正极材料循环和安全性能的主要改性方法是掺杂和包覆,其中掺杂和包覆铝元素可以稳定材料结构,明显抑制充放电过程中的放热反应,能够有效的改善正极材料循环和安全性能,但是铝元素的大量掺杂和包覆会导致正极材料的比容量降低。

发明内容

[0005] 本发明提供一种锂离子电池正极材料的制备方法,能够实现铝元素的梯度分布,铝元素含量从颗粒中心到表面连续递增,既能保证比容量高,又改善了循环性能和安全性能,并且工艺简单、成本相对低廉,适合工业化生产。

[0006] 本发明提供的一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将铝源与氢氧化钠按照一定摩尔比混合配制成铝浓度为 0.05~1.5mol/L 的铝溶液,氢氧化钠配制成 4~11mol/L 的氢氧化钠溶液,含有 Ni、Co、Mn 元素中一种或几种的金属盐配制成 1~3mol/L 的盐溶液,并配制 0.5~14mol/L 的络合剂溶液,其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌装置的容器中;

(2) 将步骤(1)中的铝溶液按一定流速逐渐加入到氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液,同时,将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入反应器中进行反应,过程保持搅拌,控制盐溶液和混合碱性溶液的进液流速,同时控制反应体系的络合剂含量 1~14g/L、反应温度 40~80℃、反应时间 5~50h,得到的前驱体浆料经过固液分离、洗涤、烘干、筛分后,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体;

(3) 将步骤(2)中的前驱体与锂源混合,在空气或氧气气氛中,600~1100℃下,烧结

3~20h,经过破碎、筛分,得到所述锂离子电池正极材料。

[0007] 上述制备方法中,步骤(1)中所述铝源为硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、纯铝粉中的一种或其中几种。

[0008] 上述制备方法中,步骤(1)中所述金属盐为硫酸盐、氯化物、硝酸盐、醋酸盐中的一种或几种。

[0009] 上述制备方法中,步骤(1)中所述络合剂为乙二胺四乙酸及其钠盐、氨水、氯化铵、硫酸铵、硝酸铵中的一种或几种。

[0010] 上述制备方法中,步骤(1)中所述铝溶液是按照铝与氢氧化钠摩尔比 1:4~1:6 的比例混合配制所得。

[0011] 优选的,上述制备方法中,步骤(1)中所述氢氧化钠溶液中含有铝元素,其铝浓度为 0~0.1mol/L。

[0012] 上述制备方法中,步骤(2)的反应过程可以向反应器中通入氮气和 / 或加入还原剂。

[0013] 上述制备方法中,步骤(3)中所述锂源为制备锂离子电池正极材料常用的锂源,例如碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂中的一种或几种。

[0014] 本发明所述的制备方法中,混合碱性溶液中 Al 元素的浓度随着铝溶液的加入而逐渐升高,在盐溶液和络合剂的作用下形成颗粒状沉淀析出,随着反应的进行,颗粒不断生长,参加反应的 Al 元素也逐渐增多,形成上述锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。由于铝溶液的逐渐加入,Al 的浓度逐渐升高,因此制备的材料 Al 元素含量从颗粒中心到表面连续递增。

[0015] 根据本发明所述的制备方法制得的正极材料为铝梯度结构的正极材料,其为球形颗粒,Al 元素含量从颗粒中心到表面连续递增。这种具有 Al 含量梯度的颗粒状正极材料,中心具有较低的 Al 含量,可实现正极材料对于高比容量的需求,同时由于 Al 在颗粒表面的含量相对较高,材料颗粒表面相对稳定,减少了与电解液的副反应,因此能够满足正极材料对于循环性能和安全性能的要求。此外,由于该材料颗粒从中心到表面 Al 元素含量连续变化,在电极反应中,不存在由于 Al 元素含量的骤增导致材料颗粒分层现象,进一步保证了正极材料制备成电极后的安全性能。

[0016] 本发明具有以下优势:

1、本发明提供的锂离子电池正极材料的制备方法,实现了正极材料的 Al 元素含量从颗粒中心到表面连续递增,中心具有较低的 Al 含量,可实现正极材料对于高比容量的需求,同时由于 Al 在颗粒表面的含量相对较高,材料颗粒表面相对稳定,减少了与电解液的副反应,因此能够满足正极材料对于循环性能和安全性能的要求。

[0017] 2、本发明提供的锂离子电池正极材料的制备方法,实现了正极材料颗粒从中心到表面 Al 元素含量连续变化,有效避免了电极反应过程中由于 Al 元素含量的骤增导致材料颗粒分层现象,进一步保证了正极材料制备成电极后的循环性能和安全性能。

[0018] 3、本发明提供的锂离子电池正极材料的制备方法,工艺简单,对设备要求低,成本相对低廉,适于工业化生产。

附图说明

- [0019] 图 1 为本发明提供的锂离子电池正极材料的制备方法的反应流程示意图；
图 2 为实施例 1 中所制得正极材料颗粒的剖面电镜图；
图 3 为图 2 的剖面电镜图中正极材料颗粒从中心到表面的 Al 元素能谱线扫描图。

具体实施方式

[0020] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0021] 实施例 1

将硝酸铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:5 的比例溶解得到铝浓度为 0.2mol/L 的铝溶液 33L；将硝酸铝与氢氧化钠混合溶解得到 5mol/L 的氢氧化钠溶液 325L，其中铝浓度为 0.03mol/L；将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按照金属摩尔比 86:6:6 的比例溶解得到 2mol/L 的盐溶液 400L；配制浓度为 8mol/L 的氨水溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中，其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0022] 将铝溶液以 1.66L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液，同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应，其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 20L/h 和 17.9L/h，反应流程如图 1 所示，反应在氮气气氛保护下进行，过程保持搅拌，控制反应体系的络合剂含量为 9g/L，反应温度为 50℃，反应时间为 20h，得到前驱体浆料。

[0023] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤，滤饼 120℃烘干 6h 后筛分，得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与氢氧化锂混合配料，在氧气气氛中，740℃烧结 10h，自然降温，经过破碎、筛分，得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0024] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ，球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 1.2%，从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 10.3μm，振实密度为 2.58g/cm³。

[0025] 图 2 为实施例 1 制备的正极材料颗粒的剖面电镜图。图 3 为图 2 的剖面电镜图中正极材料颗粒从中心到表面的 Al 元素能谱线扫描图。由图 2、图 3 可知，本实施例制备的正极材料中，Al 含量从中心到表面连续递增。

[0026] 实施例 2

将氯化铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:6 的比例溶解得到铝浓度为 0.9mol/L 的铝溶液 2.01L；将硫酸铝与氢氧化钠混合溶解得到 8mol/L 的氢氧化钠溶液 150L，其中铝浓度为 0.008mol/L；将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按照金属摩尔比 60:25:14.5 的比例溶解得到 1.5mol/L 的盐溶液 400L；配制浓度为 0.5mol/L 的硫酸铵溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中，其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0027] 将铝溶液以 0.08L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液，同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应，其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 16L/h 和 6.08L/h，反应在氮气

气氛保护下进行,过程保持搅拌,控制反应体系的络合剂含量为 6g/L,反应温度为 55℃,反应时间为 25h,得到前驱体浆料。

[0028] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 110℃烘干 6h 后筛分,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与氢氧化锂混合配料,在氧气气氛中,870℃烧结 9h,自然降温,经过破碎、筛分,得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0029] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.145}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$,球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 0.2%,从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 13.6 μm ,振实密度为 2.77g/cm³。

[0030] 实施例 3

将硫酸铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:8 的比例溶解得到铝浓度为 0.05mol/L 的铝溶液 32.06L;将氢氧化钠溶解得到 4mol/L 的氢氧化钠溶液 400L;将氯化镍、氯化钴、氯化锰按照金属摩尔比 50:23.8:26 的比例溶解得到 1mol/L 的盐溶液 800L;配制浓度为 0.5mol/L 的氯化铵溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中,其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0031] 将铝溶液以 0.8L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液,同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应,其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 20L/h 和 10.8L/h,反应在氮气气氛保护下进行,过程保持搅拌,控制反应体系的络合剂含量为 5g/L,反应温度为 60℃,反应时间为 40h,得到前驱体浆料。

[0032] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 110℃烘干 7h 后筛分,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与碳酸锂混合配料,在空气气氛中,950℃烧结 8h,自然降温,经过破碎、筛分,得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0033] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.238}\text{Mn}_{0.26}\text{Al}_{0.002}\text{O}_2$,球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 0%,从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 12.4 μm ,振实密度为 2.60g/cm³。

[0034] 实施例 4

将硝酸铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:6 的比例溶解得到铝浓度为 1.2mol/L 的铝溶液 32.22L;将氯化铝与氢氧化钠混合溶解得到 6mol/L 的氢氧化钠溶液 400L,其中铝浓度为 0.061mol/L;将硝酸镍、硝酸钴按照金属摩尔比 90:5 的比例溶解得到 2mol/L 的盐溶液 600L;配制浓度为 14mol/L 的氨水溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中,其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0035] 将铝溶液以 0.65L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液,同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应,其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 12L/h 和 8.64L/h,过程保持搅拌,控制反应体系的络合剂含量为 10g/L,反应温度为 50℃,反应时间为 50h,得到前驱体浆料。

[0036] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 120℃烘干 5h 后筛分,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与氢氧化锂混合配料,在氧气气氛中,730℃烧结 9h,自然降温,经过破碎、筛分,得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0037] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 2%, 从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 12.1 μm , 振实密度为 2.58 g/cm^3 。

[0038] 实施例 5

将硝酸铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:4 的比例溶解得到铝浓度为 0.5 mol/L 的铝溶液 4.82L; 将氢氧化钠溶解得到 11 mol/L 的氢氧化钠溶液 109L; 将氯化钴溶解得到 2 mol/L 的盐溶液 300L; 将乙二胺四乙酸二钠盐与氨水按照摩尔比 1:20 的比例溶解得到浓度为 2 mol/L 的溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中, 其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0039] 将铝溶液以 0.8L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液, 同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应, 其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 50L/h 和 18.97L/h, 过程保持搅拌, 控制反应体系的络合剂含量为 3g/L, 反应温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 6h, 得到前驱体浆料。

[0040] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤, 滤饼 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 10h 后筛分, 得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与碳酸锂混合配料, 在空气气氛中, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 6h, 自然降温, 经过破碎、筛分, 得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0041] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiCo}_{0.996}\text{Al}_{0.004}\text{O}_2$, 球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 0%, 从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 8.5 μm , 振实密度为 2.98 g/cm^3 。

[0042] 实施例 6

将硫酸铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:10 的比例溶解得到铝浓度为 0.8 mol/L 的铝溶液 15.15L; 将氢氧化钠溶解得到 8 mol/L 的氢氧化钠溶液 300L; 将硫酸镍、硫酸锰按照金属摩尔比 49.5:49.5 的比例溶解得到 2 mol/L 的盐溶液 600L; 配制浓度为 2 mol/L 的硝酸铵溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中, 其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0043] 将铝溶液以 0.51L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液, 同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应, 其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 20L/h 和 10.51L/h, 反应在氮气气氛保护下进行, 过程保持搅拌, 控制反应体系的络合剂含量为 8g/L, 反应温度为 65 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 30h, 得到前驱体浆料。

[0044] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤, 滤饼 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 8h 后筛分, 得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与硝酸锂混合配料, 在空气气氛中, 930 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 10h, 自然降温, 经过破碎、筛分, 得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0045] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.495}\text{Mn}_{0.495}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$, 球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 0%, 从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 12.3 μm , 振实密度为 2.55 g/cm^3 。

[0046] 实施例 7

将氯化铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:5 的比例溶解得到铝浓度为 0.4 mol/L 的铝溶液

12.56L;将氢氧化钠溶解得到 10mol/L 的氢氧化钠溶液 200L;将醋酸镍、醋酸钴、醋酸锰按照金属摩尔比 55:30:14.5 的比例溶解得到 1mol/L 的盐溶液 1000L;配制浓度为 10mol/L 的氨水溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中,其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0047] 将铝溶液以 0.25L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液,同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应,其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 20L/h 和 4.25L/h,反应过程向反应釜中加入还原剂水合肼,过程保持搅拌,控制反应体系的络合剂含量为 9g/L,反应温度为 70℃,反应时间为 50h,得到前驱体浆料。

[0048] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 120℃烘干 6h 后筛分,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与碳酸锂混合配料,在空气气氛中,960℃烧结 7h,自然降温,经过破碎、筛分,得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0049] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.145}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$,球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 0%,从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 24.7μm,振实密度为 2.89g/cm³。

[0050] 实施例 8

将硝酸铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:6 的比例溶解得到铝浓度为 0.5mol/L 的铝溶液 19.13L;将硝酸铝与氢氧化钠混合溶解得到 5mol/L 的氢氧化钠溶液 180L,其中铝浓度为 0.05mol/L;将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按照金属摩尔比 80:10:6 的比例溶解得到 1.5mol/L 的盐溶液 300L;配制浓度为 1mol/L 的氨水溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中,其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0051] 将铝溶液以 3.83L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液,同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应,其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 60L/h 和 39.83L/h,反应在氮气气氛保护下进行,过程保持搅拌,控制反应体系的络合剂含量为 1.5g/L,反应温度为 80℃,反应时间为 5h,得到前驱体浆料。

[0052] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 120℃烘干 12h 后筛分,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与氢氧化锂混合配料,在氧气气氛中,760℃烧结 6h,自然降温,经过破碎、筛分,得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0053] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$,球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 2%,从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 3.8μm,振实密度为 1.87g/cm³。

[0054] 实施例 9

将氯化铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:5 的比例溶解得到铝浓度为 1.0mol/L 的铝溶液 27.84L;将氢氧化钠混合溶解得到 6mol/L 的氢氧化钠溶液 300L;将硫酸镍溶解得到 1.5mol/L 的盐溶液 600L;配制浓度为 10mol/L 的氨水溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中,其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0055] 将铝溶液以 0.62L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液,同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应,

其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 13.33L/h 和 7.29L/h,过程保持搅拌,控制反应体系的络合剂含量为 14g/L,反应温度为 60℃,反应时间为 45h,得到前驱体浆料。

[0056] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 110℃烘干 7h 后筛分,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与氢氧化锂混合配料,在氧气气氛中,720℃烧结 18h,自然降温,经过破碎、筛分,得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0057] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$,球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 0%,从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 17.5μm,振实密度为 2.78g/cm³。

[0058] 实施例 10

将硝酸铝与氢氧化钠按照摩尔比 1:4 的比例溶解得到铝浓度为 0.06mol/L 的铝溶液 30.06L;将氢氧化钠溶解得到 4mol/L 的氢氧化钠溶液 450L;将氯化镍、硝酸钴、硫酸锰按照金属摩尔比 70:19.9:9.9 的比例溶解得到 1.5mol/L 的盐溶液 600L;配制浓度为 3mol/L 的氨水溶液作为络合剂。铝溶液、氢氧化钠溶液、盐溶液、络合剂溶液分别放入不同容器中,其中氢氧化钠溶液放入带有搅拌的容器中。

[0059] 将铝溶液以 2.00L/h 的流速持续加入氢氧化钠溶液中并搅拌得混合碱性溶液,同时将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到带搅拌的反应器中进行反应,其中盐溶液和混合碱性溶液加入到反应器中的流速分别为 40L/h 和 32L/h,反应过程向反应釜中加入还原剂水合肼,过程保持搅拌,控制反应体系的络合剂含量为 4g/L,反应温度为 45℃,反应时间为 15h,得到前驱体浆料。

[0060] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 120℃烘干 12h 后筛分,得到锂离子电池正极材料用铝梯度结构的前驱体。将上述前驱体与氢氧化锂混合配料,在氧气气氛中,800℃烧结 20h,自然降温,经过破碎、筛分,得到锂离子电池用铝梯度结构的正极材料。

[0061] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.199}\text{Mn}_{0.099}\text{Al}_{0.002}\text{O}_2$,球形颗粒中心处 Al 元素摩尔百分比含量为 0%,从中心到表面的 Al 元素含量呈连续递增。正极材料中位径为 6.2μm,振实密度为 2.21g/cm³。

[0062] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

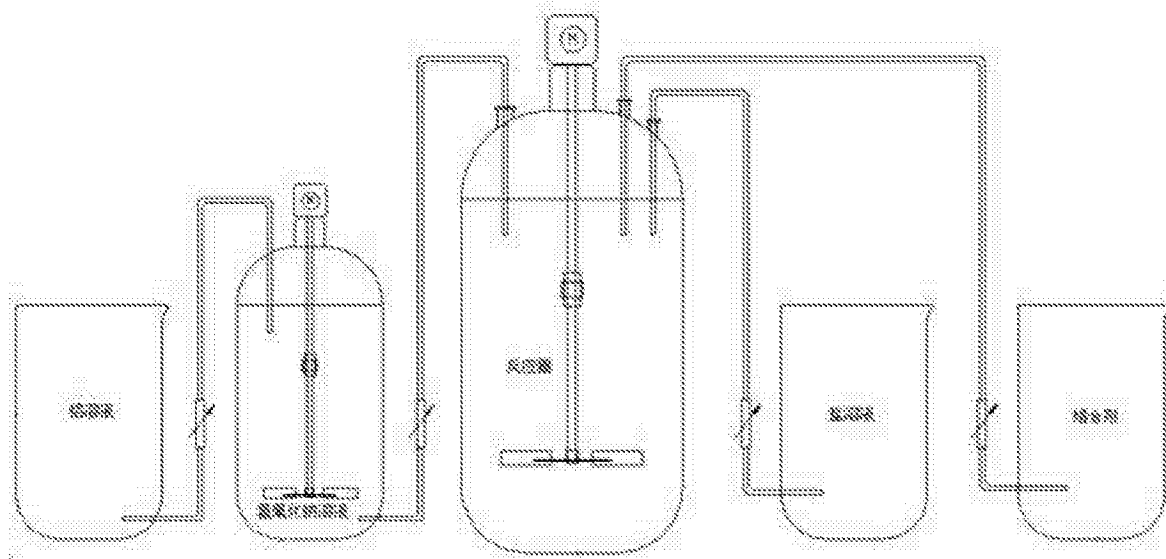


图 1

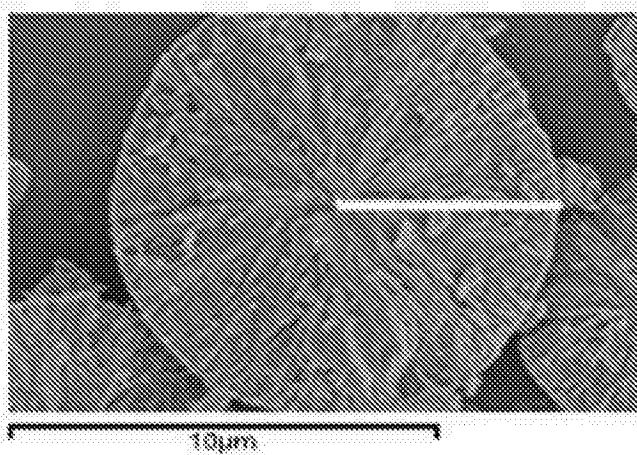


图 2

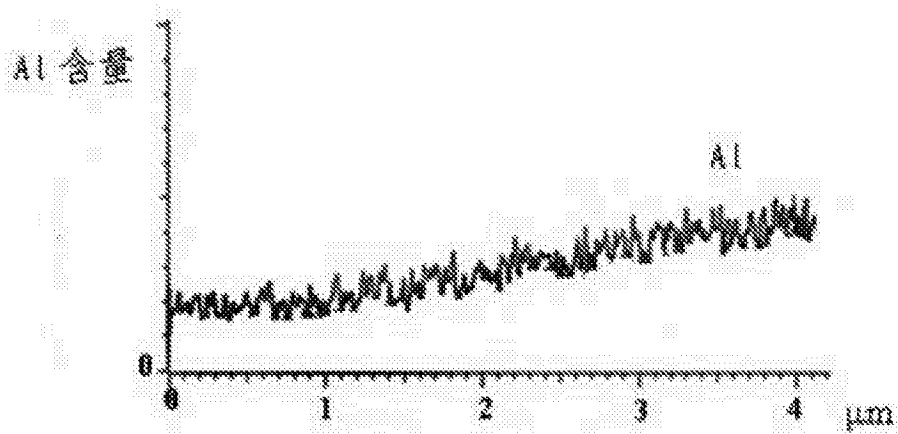


图 3