(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
2024 年 12 月 12 日 (12.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/250175 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/1315 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/098653

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 6 日 (06.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 **(GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 湖南邦普循环科技有限公司 **(HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 余海军 **(YU, Haijun)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 李爱霞 **(LI, Aixia)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 谢英豪 **(XIE, Yinghao)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 李长东 **(LI, Changdong)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所（特殊普通合伙） **(CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY)**; 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社12层1215-1218室, Beijing 100080 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) **Title:** TERNARY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种三元正极材料及其制备方法和应用

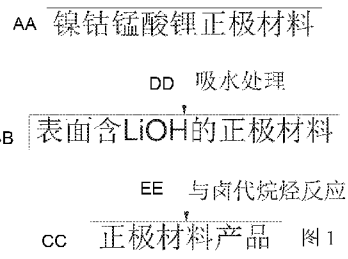


图 1

AA Lithium nickel manganese cobalt oxide positive electrode material
BB Positive electrode material containing LiOH on the surface
CC Positive electrode material product
DD Water absorption treatment
EE Reaction with a halogenated alkane

(57) Abstract: The present disclosure belongs to the technical field of lithium battery recovery, and particularly relates to a ternary positive electrode material, a preparation method therefor and the use thereof. The method comprises placing a lithium nickel manganese cobalt oxide positive electrode material in a humid environment, such that Li2O on the surface of the material absorbs water to generate LiOH; and then subjecting same to a substitution reaction with a halogenated alkane to generate a halogenated lithium and an alcohol. The preparation method provided by the present disclosure involves a shorter technological process, and the prepared ternary positive electrode material has the advantage of low residual alkali contents. The halogenated alkane has neither strong oxidation nor acidity, and therefore does not cause damage to the structure of the ternary material, thereby enabling the positive electrode material to keep excellent electrochemical properties.

(57) 摘要: 本公开属于锂电池回收技术领域，具体涉及一种三元正极材料及其制备方法和应用。将镍钴锰酸锂正极材料在潮湿环境中放置之后使材料表面的Li2O吸水生成LiOH，之后与卤代烷烃发生取代反应，生成卤代锂和醇。本公开所提供的制备方法工艺流程更短，所制备的三元正极材料具有残碱含量低的优点；由于卤代烷烃既无强氧化性也无酸性，不会对三元材料结构造成损坏，使正极材料保持了优异的电化学性能。

WO 2024/250175 A1

[见续页]

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

一种三元正极材料及其制备方法和应用

技术领域

本公开属于锂电池回收技术领域，具体而言，涉及一种三元正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

锂离子电池因其高的能量密度、较长的循环寿命等优点而被广泛应用于 3C 电子产品、动力汽车和化学储能等众多领域，是当下新能领域的研究热点。随着新能源汽车的高速发展，对锂离子电池的能量密度提出了更高的要求，正极材料作为锂离子电池的关键材料之一，对电池性能起重要作用。

镍钴锰酸锂三元正极材料具有比容量高、能量密度高、价格低、环境友好等优点，在动力电池领域具有良好的应用前景。随着镍含量的升高，三元正极材料的比容量逐渐升高，但循环稳定性变弱。高镍材料在烧结时多余的锂盐以氧化物的形式残留在材料表面，且镍含量的增高容易造成镍、锂的混排，锂容易析出。残锂易于吸收空气中的水和二氧化碳，形成 LiOH 和 Li_2CO_3 层，这会带来以下两方面的问题：一方面在电池制作的匀浆、涂布过程中料浆极易形成果冻状，导致涂布不均匀，容易造成容量衰减；另一方面残碱在高温下易与电解液发生反应生成气体，导致电池胀气，带来严重的安全隐患。

针对高镍三元材料表面残碱量高的问题，目前普遍采用的是对高镍材料进行水洗，但水洗工艺繁琐，需要消耗大量的水资源，且水洗过后会有一定的水分残留，在后续烘干过程中再次将溶解的锂析出，对残锂去除不彻底；水洗还会破坏三元正极材料的结构，降低电池的性能。如 CN108878863A 公开了一种改善锂离子电池三元正极材料表面残碱度的方法，将镍钴锰层状正极材料与水混合，离心分离得到水洗后粉体材料；将锂源加入到无水乙醇中混合均匀，再加入水洗后粉体材料混合均匀，蒸发完全，烘干，烧结得到锂离子电池三元正极材料。上述方法通过在水洗后，对三元材料进行补锂和二次烧结，来提升材料的性能，但是补充的锂与材料不易完全发生反应，易造成锂剩余过多，影响材料电化学性能。

因此，现有的去除残碱的方法普遍存在着残碱去除不彻底的问题，而且还容易造成正极材料结构破坏而影响电化学性能。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的包括提供一种三元正极材料及其制备方法和应用，旨在保证三元正极材料电化学性能的前提下，更彻底地去除三元正极材料表面的残碱。

为了实现本公开的上述目的，可采用以下技术方案：

第一方面，本公开的提供的方案包括一种三元正极材料的制备方法，包括：将镍钴锰酸锂正极材料进行吸水处理之后，再与卤代烷烃反应。

在本公开的一些实施方式中，卤代烷烃选自一卤代物、二卤待物、三卤代物和四卤代物中的至少一种，卤代烷烃中的卤素元素选自氟、氯和溴中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，卤代烷烃为一卤代物。

在本公开的一些实施方式中，卤代烷烃选自一氟甲烷、一氟乙烷、一氯甲烷、一氯乙烷、一溴甲烷和一溴乙烷中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，吸水处理的过程包括：将镍钴锰酸锂正极材料置于湿度大于等于 50%的潮湿环境中放置。

在本公开的一些实施方式中，潮湿环境的湿度为 60%-80%。

在本公开的一些实施方式中，镍钴锰酸锂正极材料在潮湿环境中放置时间为 5h-8h。

在本公开的一些实施方式中，与卤代烷烃反应的过程中，控制反应温度为 30℃-50℃，反应时间为 2h-8h。

在本公开的一些实施方式中，与卤代烷烃反应的过程中，控制反应温度为 35℃-45℃，反应时间为 2h-5h。

在本公开的一些实施方式中，镍钴锰酸锂正极材料的用量为 1.0kg 时，对应卤代烷烃气体的通入流量为 0.05L/min-0.15L/min。

在本公开的一些实施方式中，将镍钴锰酸锂正极材料置于管式炉中，向管式炉中通入水汽，使管式炉内的湿度满足要求，放置 4h-10h 后停止通入水汽，升温至反应温度后通入卤代烷烃气体反应。

在本公开的一些实施方式中，向管式炉中通入水汽的之前，先通入惰性气体将管式炉内的空气排出。

在本公开的一些实施方式中，水汽采用喷射的方式进入管式炉中。

在本公开的一些实施方式中，当所使用的卤代烷烃中含有氯或溴时，制备方法还包括：在与卤代烷烃反应完成之后，将得到的产物进行吹扫。

在本公开的一些实施方式中，镍钴锰酸锂正极材料的化学式为 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$，其

中，$0.7\leq x\leq 0.9$，$0.05\leq y\leq 0.15$，$0.05\leq z\leq 0.15$，$x+y+z=1$。

在本公开的一些实施方式中，镍钴锰酸锂正极材料为粉末状，粉末的平均粒径为2μm-15μm。

在本公开的一些实施方式中，述镍钴锰酸锂正极材料的制备方法包括：将镍钴锰三元前驱体与锂源混合，在含氧气氛下进行一次煅烧得到一次煅烧物，然后将一次煅烧物在含氧气氛中进行二次煅烧。

在本公开的一些实施方式中，一次煅烧的煅烧温度为 500℃-600℃，煅烧时间为4h-7h。

在本公开的一些实施方式中，二次煅烧的煅烧温度为 700℃-800℃，煅烧时间为10h-18h。

在本公开的一些实施方式中，通过控制镍钴锰三元前驱体与锂源的用量，使镍钴锰总量与锂元素的摩尔比为 1:（1.01-1.20）。

在本公开的一些实施方式中，锂源选自氢氧化锂和碳酸锂中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，将一次煅烧物进行二次煅烧之前，将一次煅烧物进行冷却再粉碎至 2μm-15μm。

第二方面，本公开的提供的方案还包括一种三元正极材料，通过上述任一实施方式中的制备方法制备而得。

第三方面，本公开的提供的方案还包括一种锂离子电池用正极极片，包括正极集流体和附着在正极集流体上的活性涂层，活性涂层中含有上述实施方式中的三元正极材料。

第四方面，本公开的提供的方案还包括一种锂离子电池，包括上述实施方式中的锂离子电池用正极极片。

第五方面，本公开的提供的方案还包括一种用电装置，包括上述实施方式中的锂离子电池。

将镍钴锰酸锂正极材料在潮湿环境中放置之后使材料表面的 Li_2O 吸水生成 LiOH，之后与卤代烷烃发生取代反应，生成卤代锂和醇，由于反应原料的不同所生成的卤代锂可能为氟化锂、氯化锂或溴化锂，难溶性的氟化锂可以作为包覆层对正极材料起保护作用；氯化锂或溴化锂可溶于生成的醇中，便于后续去除。本公开所提供的制备方法工艺流程更短，所制备的三元正极材料具有残碱含量低的优点；由于卤代烷烃既无强氧化性也无酸性，不会对三元材料结构造成损坏，使正极材料保持了优异的电化学性能。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，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公开的某些实施例，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。

图 1 为本公开所提供的制备方法所采用的基本工艺流程图；

图 2 为本公开所提供的制备方法中主要工艺步骤所对应的工艺流程图；

图 3 为利用本公开的方法处理前后的材料的扫描电镜图；图中，（a）表示处理前，（b）表示处理后。

具体实施方式

下面将结合实施例对本公开的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本公开，而不应视为限制本公开的范围。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。

在本公开中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本公开实施例提供的方案包括一种三元正极材料的制备方法，如图 1 所示，制备过程包括：将镍钴锰酸锂正极材料在潮湿环境中吸水，得到表面含量 LiOH 的正极材料，然后再与卤代烷烃反应，通过取代反应去除表面残碱。

具体而言，如图 2 所示，本公开实施例提供的三元正极材料的制备方法可以包括如下步骤：

S1、制备镍钴锰酸锂正极材料

镍钴锰酸锂正极材料的化学式为 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$，其中，$0.7\leq x\leq 0.9$，$0.05\leq y\leq 0.15$，$0.05\leq z\leq 0.15$，$x+y+z=1$，属于高镍正极材料。具体地，x 的取值可以为 0.70、0.75、0.80、0.85、0.90 等，y 的取值可以为 0.05、0.08、0.10、0.12、0.15 等，z 的取值可以为 0.05、0.08、0.10、0.12、0.15 等。

镍钴锰酸锂正极材料为粉末状为宜，以使后续吸水和取代反应快速充分地进行。粉末的平均粒径可以为 2μm-15μm，如可以为 2μm、5μm、8μm、10μm、12μm、15μm 等。

需要说明的是，镍钴锰酸锂正极材料可以为市购产品，也可以自主合成。

在一些实施方式中，镍钴锰酸锂正极材料的制备方法包括：将镍钴锰三元前驱体与锂源混合，在含氧气氛下进行一次煅烧得到一次煅烧物，然后将一次煅烧物在含氧气氛中进行二次煅烧，通过两步煅烧工艺制备得到电化学性能优异的镍钴锰酸锂正极材料。

在一些实施方式中，一次煅烧的煅烧温度为 500℃-600℃，煅烧时间为 4h-7h；二次煅烧的煅烧温度为 700℃-800℃，煅烧时间为 10h-18h。通过对两步煅烧的煅烧温度和时间进行控制，以进一步保证制备得到镍钴锰酸锂正极材料的电化学性能。

具体地，一次煅烧的煅烧温度可以为 500℃、520℃、550℃、580℃、600℃等，煅烧时间可以为 4h、5h、6h、7h 等；二次煅烧的煅烧温度可以为 700℃、720℃、750℃、780℃、800℃等，煅烧时间可以为 10h、12h、15h、18h 等。两步煅烧过程中所采用的含氧气氛可以但不限于氧气。

在一些实施方式中，通过控制镍钴锰三元前驱体与锂源的用量，使镍钴锰总量与锂元素的摩尔比为 1:（1.01-1.20），即锂源采用略过量的方式，使反应充分进行。具体地，镍钴锰总量与锂元素的摩尔比可以为 1:1.01、1:1.05、1:1.10、1:1.15、1:1.20 等。

进一步地，锂源选自氢氧化锂和碳酸锂中的至少一种，可以为以上任意一种或两种，在其他实施方式中也可以采用其他常用锂源。

在一些实施方式中，将镍钴锰三元前驱体与锂源混合并研磨至混合均匀，再进行一次煅烧，以使反应充分进行，提高产品的均一性。类似地，将一次煅烧物进行二次煅烧之前，将一次煅烧物进行冷却再粉碎至 2μm-15μm，如可以为 2μm、5μm、10μm、15μm 等。

S2、吸水处理

吸水处理可以是将镍钴锰酸锂正极材料在湿度大于等于 50%的潮湿环境中放置，以使材料表面的 Li_2O 吸水生成 LiOH。

在实际操作过程中，将镍钴锰酸锂正极材料置于管式炉中，向管式炉中通入水汽，使管式炉内的湿度满足要求，放置 4h-10h 后停止通入水汽。放置时间根据环境湿度而定，环境湿度越大，则放置时间较短，以使表面 Li_2O 更充分地转化。

具体地，在管式炉中放置的时间可以为 1h、3h、5h、8h、10h 等，优选为 5h-8h。水汽可以采用管路通入的方式，也可以借助喷头喷射。水汽可以是采用类似加湿器的方式形成，但不限于此。

具体地，潮湿环境的湿度可以为 50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%等，优选可以为 60%-80%，以促进反应快速进行。湿度的测试方法是采用常规的测试方法，

利用温湿度仪表进行测试即可。

在一些实施方式中，向管式炉中通入水汽的之前，先通入惰性气体将管式炉内的空气排出，以避免氧气的干扰。惰性气体可以采用氮气、氩气等，但不限于此。

S3、与卤代烷烃反应

将步骤 S2 处理后的正极材料与卤代烷烃反应，采用卤代烷烃气体与正极材料表面的残碱（LiOH）发生取代反应，生成卤化锂和醇，能有效减少材料表面的残碱量，降低材料表面 pH 值，降低了材料储存对环境湿度的要求。

需要补充的是，卤代烷烃既无强氧化性也无酸性，不会对三元材料结构造成损坏，保证了材料的电化学性能。

进一步地，卤代烷烃选自一卤代物、二卤待物、三卤代物和四卤代物中的至少一种，可以以上任意一种；卤代烷烃中的卤素元素选自氟、氯和溴中的至少一种，可以为以上任意一种卤素元素或几种。优选地，卤代烷烃为一卤代物；更优选地，卤代烷烃选自一氟甲烷、一氟乙烷、一氯甲烷、一氯乙烷、一溴甲烷和一溴乙烷中的至少一种；进一步优选地，卤代烷烃选自一氯乙烷、一氟乙烷和一溴乙烷中的至少一种，通过对卤代烷烃的种类进行优化以进一步提高残碱的去除效果。卤代烷烃与残碱反应生成的氯化锂、溴化锂易溶于醇，去除工艺简单，在正极材料表面没有其他的副产物残留，保持电化学性能；反应生成的难溶性氟化锂可以作为包覆层对正极材料起保护作用。

在一些实施方式中，与卤代烷烃反应的过程中，控制反应温度为 30℃-50℃，反应时间为 2h-8h；优选地控制反应温度为 35℃-45℃，反应时间为 2h-5h。通过对反应温度和时间进行调控，使反应更充分地进行。

具体地，反应温度可以为 30℃、35℃、40℃、45℃、50℃等，反应时间可以为 2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h 等。

在实际操作过程中，在步骤 S2 反应完成之后，停止通入水汽，升温至反应温度后通入卤代烷烃气体反应。当镍钴锰酸锂正极材料的用量为 0.8kg-1.2kg 时，对应卤代烷烃气体的通入流量为 0.05L/min-0.15L/min。通过进一步控制镍钴锰酸锂正极材料的用量和通入的卤代烷烃的量，以使反应更加充分，达到显著降低残碱的目的。

具体地，镍钴锰酸锂正极材料的用量可以为 0.8kg、0.9kg、1.0kg、1.1kg、1.2kg 等，对应的卤代烷烃气体的通入流量可以为 0.05L/min、0.10L/min、0.15L/min 等。

在一些实施方式中，当所使用的卤代烷烃中含有氯或溴时，制备方法还包括：在与卤代烷烃反应完成之后进行吹扫，以去除表面的醇溶液。

本公开实施例还提供一种三元正极材料，通过上述实施方式中的制备方法制备而

得，具有残碱含量低、电化学性能优异的优点。

本公开实施例还提供一种锂离子电池用正极极片，包括正极集流体和附着在正极集流体上的活性涂层，活性涂层中含有上述实施方式中的三元正极材料。

需要说明的是，锂离子电池用正极极片的具体制备方法可以参照现有技术，主要步骤包括：将三元正极材料、粘结剂、导电剂混合形成浆料，涂覆于正极集流体上，干燥后形成涂层。粘结剂、导电剂、正极集流体的具体种类不限。

本公开实施例还提供一种锂离子电池，包括上述实施方式中的锂离子电池用正极极片，还可以包括负极极片、电解液、隔膜等，具体种类不限。还可以利用该锂离子电池制备形成用电装置，由于正极材料的改进赋予电池优异的电化学性能。

以下结合实施例对本公开的特征和性能作进一步的详细描述。

实施例 1

本实施例提供了一种三元正极材料的制备方法，包括如下步骤：

（1）将高镍三元前驱体 NCM（镍钴锰摩尔比为 0.8:0.1:0.1）与氢氧化锂按摩尔比 1:1.05 混合，研磨至混合均匀，在氧气气氛（纯度为 96%，下同）下进行一次煅烧，温度为 550℃，时间为 5h，煅烧后经冷却、粉碎至 5μm，得到一次煅烧样品粉末；再将一次煅烧样品粉末置于氧气气氛中进行二次煅烧，温度为 750℃，时间为 15h，得到高镍三元正极材料粉末。

（2）将 1kg、平均粒径为 5μm 的高镍三元正极材料粉末置于管式炉内，通入惰性气体（氮气，下同）将管内的空气完全排出，高镍三元材料的化学式为 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$。

（3）往管式炉喷入水汽，使管式炉内湿度保持在 65%，高镍三元正极材料粉末在室温（约 25℃，下同）、潮湿环境中放置时间为 10h。

（4）停止通入水汽，将管式炉升温至 30℃，然后通入一氯乙烷气体，通入气体的流量为 0.05L/min，通入时间为 5h。将生成的氯化锂和乙醇吹扫去除后，得到低残碱的正极材料。

实施例 2

本实施例提供了一种三元正极材料的制备方法，包括如下步骤：

（1）将高镍三元前驱体 NCM（镍钴锰摩尔比为 0.8:0.1:0.1）与氢氧化锂按摩尔比 1:1.1 混合，研磨至混合均匀，在氧气气氛下进行一次煅烧，温度为 500℃，时间为 7h，煅烧后经冷却、粉碎至 10μm，得到一次煅烧样品粉末；再将一次煅烧样品粉末置于氧气气氛中进行二次煅烧，温度为 800℃，时间为 12h，得到高镍三元正极材料粉末。

（2）将 1kg、平均粒径为 10μm 的高镍三元正极材料粉末置于管式炉内，通入惰

性气体将管内的空气完全排出，高镍三元材料的化学式为 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$。

（3）往管式炉喷入水汽，使湿度保持在 50%，高镍三元正极材料粉末在室温、潮湿环境中放置时间为 5h。

（4）停止通入水汽，将管式炉升温至 40℃，然后通入一氟乙烷气体，通入气体的流量为 0.15L/min，通入时间为 2h，得到具有氟化锂包覆层的低残碱正极材料。

实施例 3

本实施例提供了一种三元正极材料的制备方法，包括如下步骤：

（1）将高镍三元前驱体 NCM 与氢氧化锂按摩尔比 1:1.2 混合，研磨至混合均匀，在氧气气氛下进行一次煅烧，温度为 600℃，时间为 4h，煅烧后经冷却、粉碎至 8μm，得到一次煅烧样品粉末；再将一次煅烧样品粉末置于氧气气氛中进行二次煅烧，温度为 700℃，时间为 16h，得到高镍三元正极材料粉末。

（2）将 1kg、平均粒径为 8μm 的高镍三元正极材料粉末置于管式炉内，通入惰性气体将管内的空气完全排出，高镍三元材料的化学式为 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$。

（3）往管式炉喷入水汽，使湿度保持在 80%，高镍三元正极材料粉末在室温、潮湿环境中放置时间为 2h。

（4）停止通入水汽，将管式炉升温至 50℃，然后通入溴乙烷气体，通入气体的流量为 0.1L/min，通入时间为 4h。将生成的溴化锂和乙醇吹扫去除后，得到低残碱的正极材料。

实施例 4

与实施例 1 的区别仅在于：一氯乙烷的通入流量为以 0.05L/min 的流量通入 0.5h。

实施例 5

与实施例 1 的区别仅在于：一氯乙烷的通入流量为以 0.05L/min 的流量通入 1h。

实施例 6

与实施例 1 的区别仅在于：一氯乙烷的通入流量为以 0.05L/min 的流量通入 7h。

实施例 7

与实施例 1 的区别仅在于：一氯乙烷的通入流量为以 0.05L/min 的流量通入 9h。

实施例 8

与实施例 1 的区别仅在于：将一氯乙烷替换为等量的一氯甲烷。

实施例 9

与实施例 1 的区别仅在于：将一氯乙烷替换为等量的一氟甲烷。

实施例 10

与实施例 1 的区别仅在于：将一氯乙烷替换为等量的一溴甲烷。

对比例 1

本对比例提供传统水洗的去除残碱的方法，具体步骤如下：

（1）将 1kg 平均粒径为 5μm 的高镍三元正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 粉末分散至 2kg 清水中，搅拌清洗 10min，搅拌速度为 1000r/min，洗涤温度为 35℃。

（2）洗涤完成后，将三元材料与水过滤分离，100℃真空干燥 4h 得到水洗后的三元材料。

对比例 2

本对比例提供传统通入强氧化剂去除残碱的方法，具体步骤如下：

（1)将 1kg 平均粒径为 5μm 的高温煅烧后的高镍三元正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 粉末置于管式炉内，通入 ClO_2 气体，使 ClO_2 气体的用量为高镍三元正极材料质量的 10%，通入速率为 0.15L/min，反应时间为 4h。

（2）步骤（1）反应完成之后，将处理后的正极材料置于真空干燥箱中，在 100℃的条件下真空干燥 2h。

对比例 3

本对比例提供传统乙醇溶液的酸洗处理去除残碱的方法，具体步骤如下：

（1）向 100g 乙醇中，按跟待处理的高镍三元正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 表面残锂摩尔比为 1.0 的量加入乙酸，搅拌使其完全溶解，形成乙酸的乙醇溶液；

（2）向乙酸的乙醇溶液中加入 100g $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 粉末，继续搅拌 10min，离心去除溶剂，然后在 70℃真空条件下干燥,得到处理后的高镍三元正极材料。

试验例 1

对实施例和对比例所得高镍三元正极材料的残锂和电化学性能进行检测，结果如表 1 所示。

测试方法：将制得的高镍三元正极材料制成正极片，将高镍三元材料、粘结剂 PVDF、导电剂 SP 按 8:1:1 的质量比混合，分散于溶剂 NMP 中，搅拌形成浆料，将浆料涂布在铝箔上，烘干，制成正极片，以金属锂片为负极组装成扣式电池，进行充放电和循环测试。测试条件为：所有电池均在 2.8～4.3V 电压范围内、0.1C 倍率下进行充放电测试。

表 1 实施例与对比例的性能测试表

样品	残留 LiOH(wt%)	pH	0.1C 放电容量（mAh/g）	100 次循环后容量保持率（%）
实施例 1	0.06	11.08	212.3	91.6
实施例 2	0.05	11.07	211.9	93.5

实施例 3	0.08	11.09	213.8	92.4
实施例 4	0.10	11.10	212.4	91.7
实施例 5	0.09	11.10	213.1	92.1
实施例 6	0.07	11.09	211.7	92.4
实施例 7	0.08	11.10	211.3	93.0
实施例 8	0.06	11.08	212.5	92.7
实施例 9	0.07	11.09	213.0	93.2
实施例 10	0.07	11.08	212.8	92.3
对比例 1	0.11	11.12	198.6	84.8
对比例 2	0.12	11.14	203.7	88.2
对比例 3	0.11	11.11	202.5	85.1

实施例 1-3 可以有效降低高镍三元正极材料表面的残碱含量，实施例 4-5 通入烷烃气体的量过少，对残碱的去除效果不如实施例，实施例 6-7 通入过多的气体，会在正极材料颗粒表面沉积，影响放电比容量。实施例 8-10 相比于实施例 1，通入等量的同性质烷烃气体，对残碱有相似的作用效果。

对比例 1 采用传统的水洗降碱方式，虽然明显降低了材料的表面残碱，但由于高镍本身对水的敏感性，以及洗涤水在材料内部空隙的残留导致材料在循环性能方面的发生了明显下降。对比例 2 用过量强氧化剂 ClO_2 处理，造成对表面锂的过度消耗，使电池的初始容量和容量保持率下降。对比例 3 采用乙醇溶液体系的酸洗处理，可以去除残碱，但醇类的活性氢会和结构 L^{i+} 发生离子交换，带来一定的副反应，导致循环性能下降。

试验例 2

测试实施例和对比例制备得到高镍三元正极材料的 SEM 图，结果如图 3 所示。

可以看出：实施例 1 处理前后的样品均具有圆润、均匀的颗粒形貌，说明经过处理后，材料结构保持完整，不受到损坏。

以上详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于此。在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本公开所公开的内容，均属于本公开的保护范围。

工业实用性

本公开将镍钴锰酸锂正极材料在潮湿环境中放置之后，与卤代烷烃发生取代反应，

所制备的三元正极材料具有残碱含量低的优点；由于卤代烷烃既无强氧化性也无酸性，不会对三元材料结构造成损坏，使正极材料保持了优异的电化学性能。上述制备方法工艺流程更短，所使用的原料易得，便于工业化应用。

权利要求书

1.一种三元正极材料的制备方法，其特征在于，包括：将镍钴锰酸锂正极材料进行吸水处理之后，再与卤代烷烃反应。

2.根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述卤代烷烃选自一卤代物、二卤待物、三卤代物和四卤代物中的至少一种，所述卤代烷烃中的卤素元素选自氟、氯和溴中的至少一种。

3.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述卤代烷烃为一卤代物。

4.根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述卤代烷烃选自一氟甲烷、一氟乙烷、一氯甲烷、一氯乙烷、一溴甲烷和一溴乙烷中的至少一种。

5.根据权利要求 1-4 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述吸水处理的过程包括：将所述镍钴锰酸锂正极材料置于湿度大于等于 50%的潮湿环境中放置。

6.根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述潮湿环境的湿度为 60%-80%。

7.根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其特征在于，所述镍钴锰酸锂正极材料在潮湿环境中放置时间为 5h-8h。

8.根据权利要求 1-7 中任一项所述的制备方法，其特征在于，与所述卤代烷烃反应的过程中，控制反应温度为 30℃-50℃，反应时间为 2h-8h。

9.根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，与所述卤代烷烃反应的过程中，控制反应温度为 35℃-45℃，反应时间为 2h-5h。

10.根据权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其特征在于，所述镍钴锰酸锂正极材料的用量为 1.0kg 时，对应卤代烷烃气体的通入流量为 0.05L/min-0.15L/min。

11.根据权利要求 1-10 中任一项所述的制备方法，其特征在于，将所述镍钴锰酸锂正极材料置于管式炉中，向所述管式炉中通入水汽，使所述管式炉内的湿度满足要求，放置 4h-10h 后停止通入水汽，升温至反应温度后通入卤代烷烃气体反应。

12.根据权利要求 11 所述的制备方法，其特征在于，向所述管式炉中通入水汽的之前，先通入惰性气体将所述管式炉内的空气排出。

13.根据权利要求 11 或 12 所述的制备方法，其特征在于，所述水汽采用喷射的方式进入所述管式炉中。

14.根据权利要求 11-13 中任一项所述的制备方法，其特征在于，当所使用的所述卤代烷烃中含有氯或溴时，所述制备方法还包括：在与所述卤代烷烃反应完成之后，将得到的产物进行吹扫。

15.根据权利要求 1-14 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述镍钴锰酸锂正极材料的化学式为 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$，其中，$0.7\leq x\leq 0.9$，$0.05\leq y\leq 0.15$，$0.05\leq z\leq 0.15$，

x+y+z=1。

16.根据权利要求 15 所述的制备方法，其特征在于，所述镍钴锰酸锂正极材料为粉末状，粉末的平均粒径为 2μm-15μm。

17.根据权利要求 1-16 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述镍钴锰酸锂正极材料的制备方法包括：将镍钴锰三元前驱体与锂源混合，在含氧气氛下进行一次煅烧得到一次煅烧物，然后将所述一次煅烧物在含氧气氛中进行二次煅烧。

18.根据权利要求 17 所述的制备方法，其特征在于，所述一次煅烧的煅烧温度为 500℃-600℃，煅烧时间为 4h-7h。

19.根据权利要求 17 或 18 所述的制备方法，其特征在于，所述二次煅烧的煅烧温度为 700℃-800℃，煅烧时间为 10h-18h。

20.根据权利要求 17-19 中任一项所述的制备方法，其特征在于，通过控制所述镍钴锰三元前驱体与所述锂源的用量，使镍钴锰总量与锂元素的摩尔比为 1:（1.01-1.20）。

21.根据权利要求 17-20 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述锂源选自氢氧化锂和碳酸锂中的至少一种。

22.根据权利要求 17-21 中任一项所述的制备方法，其特征在于，将所述一次煅烧物进行二次煅烧之前，将所述一次煅烧物进行冷却再粉碎至 2μm-15μm。

23.一种三元正极材料，其特征在于，通过权利要求 1-22 中任一项所述的制备方法制备而得。

24.一种锂离子电池用正极极片，其特征在于，包括正极集流体和附着在所述正极集流体上的活性涂层，所述活性涂层中含有权利要求 23 所述的三元正极材料。

25.一种锂离子电池，其特征在于，包括权利要求 24 所述的锂离子电池用正极极片。

26.一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 25 所述的锂离子电池。

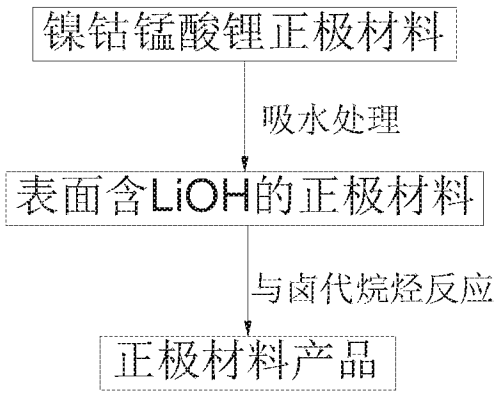


图 1

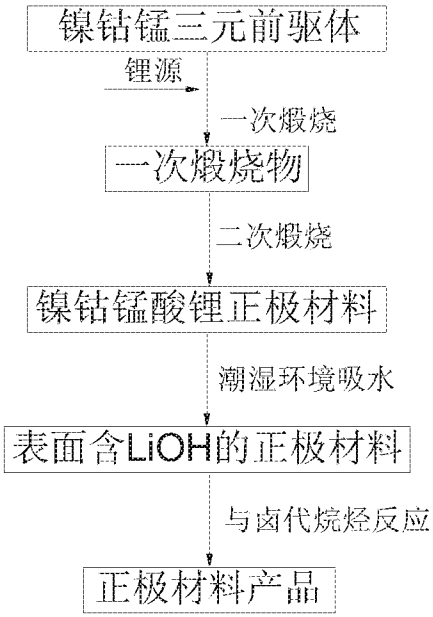
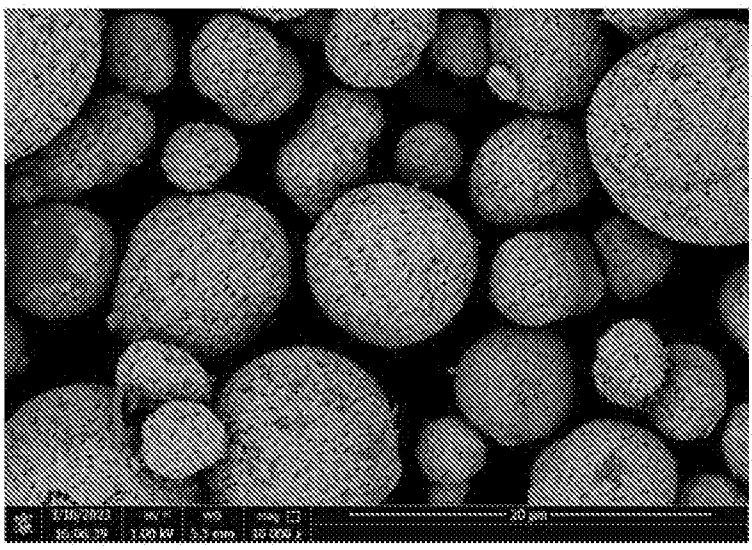

镍钴锰三元前驱体
锂源
一次煅烧
一次煅烧物
二次煅烧
镍钴锰酸锂正极材料
潮湿环境吸水
表面含LiOH的正极材料
与卤代烷烃反应
正极材料产品

图 2

(a)



(b)

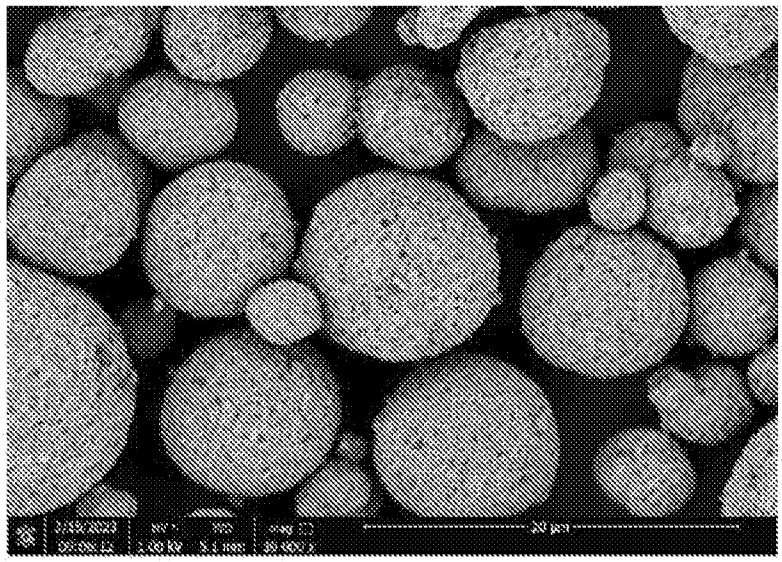


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/098653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/1315(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)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)

IPC: C01G 53/-, H01M 4/-, H01M 10/-

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)

CNTXT, VEN, ENTXTC, CNKI, WEB OF SCIENCE: 三元材料, 正极材料, 镍钴锰, 吸水, 湿度, 卤代烃, 卤代烷烃, 氟, 氯, 溴, 一氯甲烷, 二氯甲烷, 一溴甲烷, 二溴甲烷, 一氟甲烷, 一氟乙烷, 一溴乙烷, 残碱, 残锂, 锂电池, 锂离子, ternary material, cathode material, nickel cobalt manganese, NCM, water absorption, humidity, halogenated hydrocarbon, halogenated alkane, fluorine, chlorine, bromine, monochloromethane, dichloromethane, monobromomethane, dibromomethane, monofluoromethane, monofluoroethane, monobromoethane, alkali residues, lithium residues, lithium battery, lithium ion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110054226 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 26 July 2019 (2019-07-26) description, paragraphs [0005]-[0024], and table 2	23-26
X	CN 115863585 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) claims 1-10	23-26
X	CN 113793922 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 December 2021 (2021-12-14) claims 1-10	23-26
A	CN 112271282 A (JIANGXI PREMIUM NEW MATERIALS CO., LTD.) 26 January 2021 (2021-01-26) embodiment 1, and table 1	1-26

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
31 January 2024	**29 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111490243 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 August 2020 (2020-08-04) entire document	1-26
A	CN 113582254 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 November 2021 (2021-11-02) entire document	1-26
A	CN 115849467 A (YIBIN LIBODE NEW MATERIAL CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) entire document	1-26
A	CN 108878863 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 23 November 2018 (2018-11-23) entire document	1-26
A	CN 112864369 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 28 May 2021 (2021-05-28) entire document	1-26
A	US 2018183045 A1 (SICHUAN FUHUA NEW ENERGY HIGH-TECH CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28) entire document	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/098653

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 110054226 A	26 July 2019	None	
CN 115863585 A	28 March 2023	None	
CN 113793922 A	14 December 2021	None	
CN 112271282 A	26 January 2021	None	
CN 111490243 A	04 August 2020	EP 4024516 A1	06 July 2022
		WO 2021238152 A1	02 December 2021
		US 2023032851 A1	02 February 2023
		JP 2023500040 A	04 January 2023
		JP 7389247 B2	29 November 2023
		KR 20220150938 A	11 November 2022
CN 113582254 A	02 November 2021	None	
CN 115849467 A	28 March 2023	None	
CN 108878863 A	23 November 2018	None	
CN 112864369 A	28 May 2021	None	
US 2018183045 A1	28 June 2018	US 10446830 B2	15 October 2019

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/098653

A. 主题的分类

C01G 53/00(2006.01)i；H01M 4/1315(2010.01)i；H01M 10/0525(2010.01)i；H01M 4/525(2010.01)i；H01M 4/505(2010.01)i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C01G 53/−, H01M 4/−, H01M 10/−

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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））

CNTXT，VEN，ENTXTC，CNKI，WEB OF SCIENCE：三元材料，正极材料，镍钴锰，吸水，湿度，卤代烃，卤代烷烃，氟，氯，溴，一氯甲烷，二氯甲烷，一溴甲烷，二溴甲烷，一氟甲烷，一氟乙烷，一溴乙烷，残碱，残锂，锂电池，锂离子，ternary material，cathode material，nickel cobalt manganese，NCM，water absorption，humidity，halogenated hydrocarbon， halogenated alkane，fluorine，chlorine，bromine，monochloromethane，dichloromethane， monobromomethane，dibromomethane，monofluoromethane，monofluoroethane，monobromoethane， alkali residues，lithium residues，lithium battery, lithium ion

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 110054226 A (北京理工大学) 2019年7月26日 (2019 - 07 - 26) 说明书第[0005]−[0024]段，表2	23−26
X	CN 115863585 A (蜂巢能源科技股份有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 权利要求1−10	23−26
X	CN 113793922 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年12月14日 (2021 - 12 - 14) 权利要求1−10	23−26
A	CN 112271282 A (江西普瑞美新材料科技有限公司) 2021年1月26日 (2021 - 01 - 26) 实施例1，表1	1−26
A	CN 111490243 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年8月4日 (2020 - 08 - 04) 全文	1−26

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年1月31日	2024年2月29日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 史卫良 电话号码 (+86) 010−62085011

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 113582254 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月2日 (2021 - 11 - 02) 全文	1-26
A	CN 115849467 A (宜宾锂宝新材料有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 全文	1-26
A	CN 108878863 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2018年11月23日 (2018 - 11 - 23) 全文	1-26
A	CN 112864369 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2021年5月28日 (2021 - 05 - 28) 全文	1-26
A	US 2018183045 A1 (SICHUAN FUHUA NEW ENERGY HIGH TECH CO LTD) 2018年6月28日 (2018 - 06 - 28) 全文	1-26

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/098653

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	110054226	A	2019年7月26日	无			
CN	115863585	A	2023年3月28日	无			
CN	113793922	A	2021年12月14日	无			
CN	112271282	A	2021年1月26日	无			
CN	111490243	A	2020年8月4日	EP	4024516	A1	2022年7月6日
				WO	2021238152	A1	2021年12月2日
				US	2023032851	A1	2023年2月2日
				JP	2023500040	A	2023年1月4日
				JP	7389247	B2	2023年11月29日
				KR	20220150938	A	2022年11月11日
CN	113582254	A	2021年11月2日	无			
CN	115849467	A	2023年3月28日	无			
CN	108878863	A	2018年11月23日	无			
CN	112864369	A	2021年5月28日	无			
US	2018183045	A1	2018年6月28日	US	10446830	B2	2019年10月15日