



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112259727 A

(43) 申请公布日 2021.01.22

(21) 申请号 202011057350.3

(22) 申请日 2020.09.29

(71) 申请人 格林美(无锡)能源材料有限公司

地址 214142 江苏省无锡市新吴区硕放振
发路235号

(72) 发明人 许开华 李顺利 李伟 施杨

刘德宠 周晓燕 陈玉君 徐世国

(74) 专利代理机构 武汉智嘉联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 42231

代理人 丁倩

(51) Int.Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

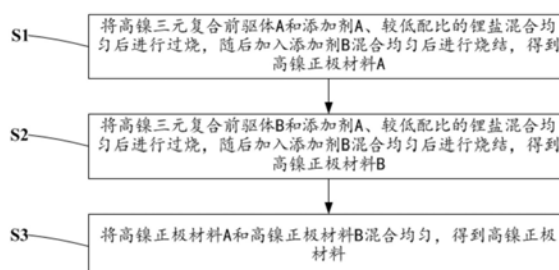
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种降低高镍正极材料杂锂含量的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种降低高镍正极材料杂锂含量的方法,包括以下步骤:将高镍三元复合前驱体A和添加剂A、较低配比的锂盐混合均匀后进行过烧,随后加入添加剂B混合均匀后进行烧结,得到高镍正极材料A;将高镍三元复合前驱体B和添加剂A、较低配比的锂盐混合均匀后进行过烧,随后加入添加剂B混合均匀后进行烧结,得到高镍正极材料B;将高镍正极材料A和高镍正极材料B混合均匀,得到高镍正极材料。本发明在不改变整体工艺的前提下,通过提高一烧的温度及降低Li/Me摩尔比来降低材料表面杂锂含量;同时,本发明通过掺混小颗粒高镍正极三元材料,改善上述由于过烧而引起的电子及锂离子扩散速率下降的问题。



1. 一种降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将高镍三元复合前驱体A和添加剂A、较低配比的锂盐混合均匀后进行过烧,随后加入添加剂B混合均匀后进行烧结,得到高镍正极材料A;

将高镍三元复合前驱体B和添加剂A、较低配比的锂盐混合均匀后进行过烧,随后加入添加剂B混合均匀后进行烧结,得到高镍正极材料B;

将所述高镍正极材料A和所述高镍正极材料B混合均匀,得到高镍正极材料。

2. 根据权利要求1所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,最佳配比和最佳温度通过以下方法得到:对不同配比的锂盐和高镍三元复合前驱体在不同温度下进行一次烧结DOE试验,得到一烧高镍正极材料;放电比容量最大的一烧高镍正极材料所对应的锂盐配比和温度为最佳配比和最佳温度。

3. 根据权利要求2所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,所述较低配比的锂盐中锂与高镍三元复合前驱体中金属的摩尔比为 R_1 ,最佳配比的锂盐中锂与高镍三元复合前驱体中金属的最佳摩尔比为 R_2 ,且 $\Delta_R = R_2 - R_1 = (0.02 \sim 0.05) : 1$ 。

4. 根据权利要求2所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,所述过烧温度为 T_1 ,最佳温度为 T_2 ,且 $\Delta_T = T_1 - T_2 = 30 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求2所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,所述过烧时间为8~24h。

6. 根据权利要求1所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,所述高镍三元复合前驱体为镍、钴、铝的复合氧化物、复合氢氧化物的一种或几种的组合。

7. 根据权利要求1所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,所述高镍三元复合前驱体A的粒径 D_{50} 为15~20 μm ,所述高镍三元复合前驱体B的粒径 D_{50} 为1~5 μm 。

8. 根据权利要求1所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,所述添加剂A为 ZrO_2 、 WO_3 、 TiO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的一种或多种,添加剂B为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 H_3BO_3 中的一种或多种。

9. 根据权利要求1所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,所述烧结温度为200~600 $^\circ\text{C}$;烧结时间为4~12h。

10. 根据权利要求1所述降低高镍正极材料杂锂含量的方法,其特征在于,所述高镍正极材料A和高镍正极材料B的质量比为 $(7 \sim 9.9) : (0.1 \sim 3)$ 。

一种降低高镍正极材料杂锂含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种降低高镍正极材料杂锂含量的方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着锂离子电池在储能领域、电动工具、电动汽车的大规模应用,新能源材料得到了快速的发展,高镍三元正极材料是新能源材料的一种,由于其高能量密度的优势,得到了大量研究者的青睐。相比于中低镍三元正极材料,高镍三元正极材料具有比容量高、成本高、杂锂含量高、晶格稳定性差等特点,其中杂锂含量高,可能会增加商业化锂离子电池的产气,还会影响其循环寿命,这严重阻碍了其快速商业化的进程。

[0003] 目前国内外大部分研究者针对降低高镍三元正极材料杂锂含量的方案为,在一烧和二烧之间增加“水洗”这一步骤,然而“水洗”不仅会增加制造成本,还会破坏高镍三元正极材料晶格的稳定性,并最终影响高镍三元正极材料的放电比容量的发挥;还有部分研究者在水洗的过程中进行湿法包覆,这可能会降低材料的残碱含量并在一定程度上增加材料的安全性能,然而在水洗包覆的过程中,水洗时间短,则添加剂的包覆不均匀,这样不仅没有起到包覆的效果,还会降低部分容量;水洗时间长,则会对高镍材料的晶格稳定性造成较大的破坏。

[0004] 因此,亟需一种低成本、且不会破坏高镍材料晶格稳定性的方法降低高镍三元正极材料中的杂锂含量。

发明内容

[0005] 有鉴于此,有必要提供一种降低高镍正极材料杂锂含量的方法,用以解决现有技术中现有的方法成本高、且会破坏高镍材料的晶格稳定性的技术问题。

[0006] 本发明提供了一种降低高镍正极材料杂锂含量的方法,包括以下步骤:

[0007] 将高镍三元复合前驱体A和添加剂A、较低配比的锂盐混合均匀后进行过烧,随后加入添加剂B混合均匀后进行烧结,得到高镍正极材料A;

[0008] 将高镍三元复合前驱体B和添加剂A、较低配比的锂盐混合均匀后进行过烧,随后加入添加剂B混合均匀后进行烧结,得到高镍正极材料B;

[0009] 将高镍正极材料A和高镍正极材料B混合均匀,得到高镍正极材料。

[0010] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0011] 本发明在不改变整体工艺的前提下,通过提高一烧的温度及降低Li/Me摩尔比来降低材料表面杂锂含量;同时,本发明通过掺混小颗粒高镍正极三元材料,改善上述由于过烧而引起的电子及锂离子扩散速率下降的问题;与采用水洗工艺的技术相比,本发明节约了成本,提高了晶格稳定性。

附图说明

- [0012] 图1是本发明降低高镍正极材料杂锂含量的方法一实施方式的工艺流程图。
- [0013] 图2是本发明实施例1所得高镍正极材料的XRD图；
- [0014] 图3是本发明实施例1所得高镍正极材料的SEM图；
- [0015] 图4是本发明实施例1、对比例3和对比例4所得高镍正极材料的循环寿命图。

具体实施方式

[0016] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0017] 请参阅图1，本发明提供了一种降低高镍正极材料杂锂含量的方法，包括以下步骤：

[0018] S1将高镍三元复合前驱体A和添加剂A、较低配比的锂盐混合均匀后进行过烧，随后加入添加剂B混合均匀后进行烧结，得到高镍正极材料A；

[0019] S2将高镍三元复合前驱体B和添加剂A、较低配比的锂盐混合均匀后进行过烧，随后加入添加剂B混合均匀后进行烧结，得到高镍正极材料B；

[0020] S3将高镍正极材料A和高镍正极材料B混合均匀，得到高镍正极材料。

[0021] 本发明中，对高镍三元复合前驱体A和高镍三元复合前驱体B的具体种类不作特别限制，本领域技术人员可以根据实际情况进行选择。例如，高镍三元复合前驱体可以为镍钴铝三元复合前驱体或镍钴锰三元复合前驱体。在本发明的一些具体实施方式中，高镍三元复合前驱体为镍、钴、铝的复合氧化物、复合氢氧化物的一种或几种的组合。进一步地，镍、钴、铝的摩尔比为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al} = (0.7 \sim 0.99) : (0.01 \sim 0.1) : (0.01 \sim 0.2)$ ；更进一步地，镍、钴、铝的摩尔比为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al} = 0.88:0.07:0.05$ 。在实际生产过程中，高镍三元复合前驱体A和高镍三元复合前驱体B优选为同种高镍三元复合前驱体，其区别主要在于粒径大小。具体地，高镍三元复合前驱体A为大颗粒高镍三元复合前驱体A，其粒径 D_{50} 为 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ ，其具体数值包括但不限于15、16、17、18、19和20，高镍三元复合前驱体B为大颗粒高镍三元复合前驱体B，其粒径 D_{50} 为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ，优选为 $2.3 \mu\text{m}$ 。通过选用不同粒径的高镍三元复合前驱体A和高镍三元复合前驱体B能够得到不同粒径的高镍正极材料A和高镍正极材料B，二者混合后，能够改善由于过烧而引起的电子及锂离子扩散速率下降的问题；同时，不同粒径的高镍正极材料掺混也可以在一定程度上提高材料的压实密度。

[0022] 本发明中，较低配比的锂盐中锂(Li)与高镍三元复合前驱体中金属(即Ni、Co、Mn的摩尔量之和Me)的摩尔比为 R_1 ，最佳配比的锂盐中锂与高镍三元复合前驱体中金属的最佳摩尔比为 R_2 ，且 $\Delta R = R_2 - R_1 = (0.02 \sim 0.05) : 1$ ，优选为 $(0.035 \sim 0.05) : 1$ 。在本发明的一些具体实施方式中， R_2 为 $(1.06 \sim 1.08) : 1$ ，包括但不限于 $1.06:1$ 、 $1.07:1$ 、 $1.08:1$ 。通过降低Li与Me摩尔比，有利于降低材料表面杂锂含量。在本发明的一些具体实施方式中， R_1 为 $(1.01 \sim 1.04) : 1$ ，以下计为 $\text{Li}:\text{Me} = (1.01 \sim 1.04) : 1$ 。

[0023] 本发明中，对锂盐的具体种类不作特别限制，本领域技术人员可以根据实际情况进行选择。例如，锂盐可以为氢氧化锂或碳酸锂中的一种或两种。

[0024] 本发明中，还加入了添加剂A和添加剂B来进一步改善所得高镍正极材料的性能。

具体地,掺杂添加剂A能够提高高镍正极材料的层状结构稳定性,掺杂添加剂B的能够减少与电解液之间的副反应,更有利于提高循环性能。本发明中,对添加剂A和添加剂B的具体种类不作特别限制,本领域技术人员可以根据实际情况进行选择。例如,添加剂A可以为 ZrO_2 、 WO_3 、 TiO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的一种或多种,添加剂B可以为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 H_3BO_3 中的一种或多种,由添加剂A或添加剂B引入元素的质量为高镍三元复合前驱体中总金属质量的0.05~0.2wt%,优选为0.05~0.1wt%,进一步为0.05~0.07wt%。在本发明的一些具体实施方式中,添加剂A为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,由添加剂A引入元素的质量为高镍三元复合前驱体中总金属质量的0.07wt%;添加剂B为 H_3BO_3 ,由添加剂B引入元素的质量为高镍三元复合前驱体中总金属质量的0.05wt%。

[0025] 本发明中,过烧温度为 T_1 ,最佳温度为 T_2 ,且 $\Delta T = T_1 - T_2 = 30 \sim 80^\circ\text{C}$,优选为 $40 \sim 70^\circ\text{C}$,进一步为 $40 \sim 50^\circ\text{C}$;过烧时间为8~24h,优选为10h。过烧过程的温度在最优温度的基础上提升温度 $30 \sim 80^\circ\text{C}$,更有利于降低材料表面杂锂含量。需要说明的是,过烧温度与最优温度的差值 ΔT 不可过低也不可过高,过低则会导致对杂锂含量降低的效果不明显,过高将导致一次颗粒生长过大,因此造成二次颗粒破碎。在本发明的一些具体实施方式中, T_2 为 $650 \sim 850^\circ\text{C}$,优选为 $700 \sim 730^\circ\text{C}$,包括但不限于 700°C 、 710°C 、 720°C 和 730°C , T_1 为 $700 \sim 900^\circ\text{C}$,优选为 $730 \sim 810^\circ\text{C}$,包括但不限于 730°C 、 740°C 、 750°C 、 760°C 、 770°C 、 780°C 、 790°C 、 800°C 和 810°C 。

[0026] 本发明中,烧结温度为 $200 \sim 600^\circ\text{C}$,优选为 250°C ;烧结时间为4~12h,优选为6h。

[0027] 本发明中,过烧过程中,采用的气氛为氧气;对烧结过程的气氛不做限制,其可为空气或氧气,优选为氧气。

[0028] 本发明中,高镍正极材料A和高镍正极材料B的质量比为 $(7 \sim 9.9) : (0.1 \sim 3)$,优选为 $(7 \sim 9) : (1 \sim 3)$,进一步为7:3。在此范围内,能使所得高镍正极材料性能最优。若高镍正极材料A的加入量过多,将导致颗粒表面生成贫锂相,影响材料的电化学性能发挥;若高镍正极材料A的加入量过少,将导致高镍材料表面杂锂含量增多。

[0029] 本发明中,最佳配比和最佳温度通过对不同配比的锂盐和高镍三元复合前驱体在不同温度下进行一次烧结DOE试验,由于时间和成本的原因,不同配比的波动范围为 ± 0.01 ,不同温度的波动范围一般为 $\pm 10^\circ\text{C}$,由上述实验得到的一烧高镍正极材料,经过电化学测试后,放电比容量最大的烧结参数(温度和配比等)即为最佳值,该过程为现有技术,在此不做详述。在本发明中是在得到最佳温度的最佳配比的基础上再进行温度的升高和配比的降低,其中增加温度的值和降低锂配比的值远高于常规手段所能达到的值。在本发明的一些具体实施方式中,经过DOE实验,两种前驱体的最佳温度分别为大颗粒 730°C 和小颗粒 700°C ,锂盐中锂与高镍三元复合前驱体中金属最佳配比 $\text{Li}:\text{Me} = 1.06:1$ 。

[0030] 实施例1

[0031] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18 μm 的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me} = 1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中 780°C 过烧(过烧温度 50°C)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼, 250°C 焙烧6h得到高镍正极材料A。

[0032] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3 μm 的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me} = 1.025:1$)加入到小型高速混合器

中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中740℃过烧(过烧温度40℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0033] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0034] 请参阅图2,由XRD测试结果可以看出,实施例1制备出的NCA高镍正极材料的层状结构分布较好;请参阅图3,由SEM测试结果可以看出二次颗粒中的一次颗粒较为致密,大小颗粒分布较为均匀。

[0035] 实施例2

[0036] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中810℃过烧(过烧温度80℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料。

[0037] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中780℃过烧(过烧温度80℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0038] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0039] 实施例3

[0040] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中760℃过烧(过烧温度30℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料A。

[0041] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中730℃过烧(过烧温度30℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0042] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0043] 实施例4

[0044] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及462g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.01:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中780℃过烧(过烧温度50℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料A。

[0045] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及462g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.01:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中740℃过烧(过烧温度40℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0046] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极

材料。

[0047] 实施例5

[0048] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及479g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.04:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中780℃过烧(过烧温度50℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料A。

[0049] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及479g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.04:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中750℃过烧(过烧温度40℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0050] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0051] 实施例6

[0052] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中780℃过烧(过烧温度50℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料A。

[0053] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中740℃过烧(过烧温度40℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0054] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照9:1的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0055] 对比例1

[0056] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中按照730℃正常温度10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料A。

[0057] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中按照700℃正常温度焙烧10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0058] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0059] 对比例2

[0060] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及489g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.06:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中780℃过烧(过烧温度50℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料A。

[0061] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及489g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.06:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中740℃过烧(过烧温度40℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0062] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0063] 对比例3

[0064] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及489g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.06:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中按照730℃正常温度10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料A。

[0065] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及489g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.06:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中按照710℃正常温度焙烧10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0066] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0067] 对比例4

[0068] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为18um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及489g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.06:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中按照750℃正常温度焙烧10h,按照水料比1.2:1、水洗时间15min、转速200r/min进行水洗压滤,120℃进行烘干,之后将500g烘干后NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0069] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及489g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.06:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中按照710℃正常温度焙烧10h,按照水料比1.2:1、水洗时间15min、转速200r/min进行水洗压滤,120℃进行烘干,之后将500g水洗后NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0070] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照7:3的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0071] 对比例5

[0072] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中780℃过烧(过烧温度50℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0073] 将1000g镍钴铝摩尔比88:7:5粒径D50为2.3um的镍钴铝复合氢氧化物前驱体,与1.81g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及473g一水氢氧化锂(摩尔比 $\text{Li}:\text{Me}=1.025:1$)加入到小型高速混合器中,混合0.5h后卸料,装入到匣钵中,于氧气气氛中740℃过烧(过烧温度40℃)10h,之后将500g一烧NCA与2.86g氧化硼,250℃焙烧6h得到高镍正极材料B。

[0074] 将高镍正极材料A与高镍正极材料B按照5:5的比例进行充分混合,得到高镍正极材料。

[0075] 测试上述实施例1~6和对比例1~5所得正极材料的残碱及扣式电池,测试结果如表1所示。

[0076] 杂锂含量的测试过程:将一定量的正极材料分散于去离子水中,搅拌分散一定时间,随后过滤得到上层清液,用标定好的稀盐酸进行酸碱滴定,分别用酚酞和甲基橙作为滴定终点的指示剂,得到两个滴定终点,计算得到LiOH和Li₂CO₃的含量以及总残留碱含量

[0077] 电化学性能测试过程:将制备好得正极材料组装成扣式电池,采用蓝电测试系统进行测试,测试首次放电比容量的充放电电流均为0.2C,电压范围为2.75~4.3V,测试容量保持率的电流均为1C,循环次数为50次。

[0078] 表1实施例1~6残碱、比容量和容量保持率

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
[0079] 杂锂含量 (wt.%)	0.67	0.72	0.86	0.64	0.79	0.81
首次放电比容量 (0.2C)	202.4	197.5	193.7	198.4	194.5	197.6
容量保持率 (50 周循环)	97.2%	95.3%	93.2%	96.7%	91.2%	83.7%
[0080]						

[0081] 表2对比例1~5残碱、比容量和容量保持率

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
[0082] 杂锂含量 (wt.%)	0.92	0.74	1.8	0.71	0.75
首次放电比容量 (mAh/g)	188.4	179.7	204.3	193.5	191.4
容量保持率 (50 周循环)	91.2%	75.2%	79.6%	87.7%	91.5%

[0083] 由图4和表1~2可以看出,本发明实施例1~6所得高镍正极材料杂锂含量低,首次放电比容量高,同时具有较高的容量保持率。

[0084] 与实施例1相比,对比例1一次烧结的温度为正常温度,无法通过过烧降低残碱含

量,从而导致其具有较高的残碱含量和较低的比容量。

[0085] 与实施例1相比,对比例2为采用更高的温度,从而导致其二次颗粒中的一次颗粒尺寸过大,从而具有较低的比容量。

[0086] 与实施例1相比,对比例3为未经水洗的正常工艺,说明正常工艺流程得到的高镍正极材料杂锂含量高,性能差,说明为提高高镍正极材料的性能需优化工艺,降低杂锂含量。

[0087] 与实施例1相比,对比例4为增加水洗过程的正常工艺,说明经水洗后,能够降低杂锂含量,优化高镍正极材料的性能,但与实施例1相比,增加了水洗和烘干两个步骤,从而增加材料对水分的敏感性,和成本增加。

[0088] 与实施例1相比,对比例5和实施例6分别是大小球颗粒的不同混合比例,说明了以大颗粒:小颗粒=7:3进行掺混,电化学效果最佳。

[0089] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0090] 本发明在不改变整体工艺的前提下,通过提高一烧的温度及降低Li/Me摩尔比来降低材料表面杂锂含量;同时,本发明通过掺混小颗粒高镍正极三元材料,能够改善上述由于过烧而引起的电子及锂离子扩散速率下降的问题;与采用水洗工艺的技术相比,本发明节约了成本,提高了晶格稳定性。

[0091] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

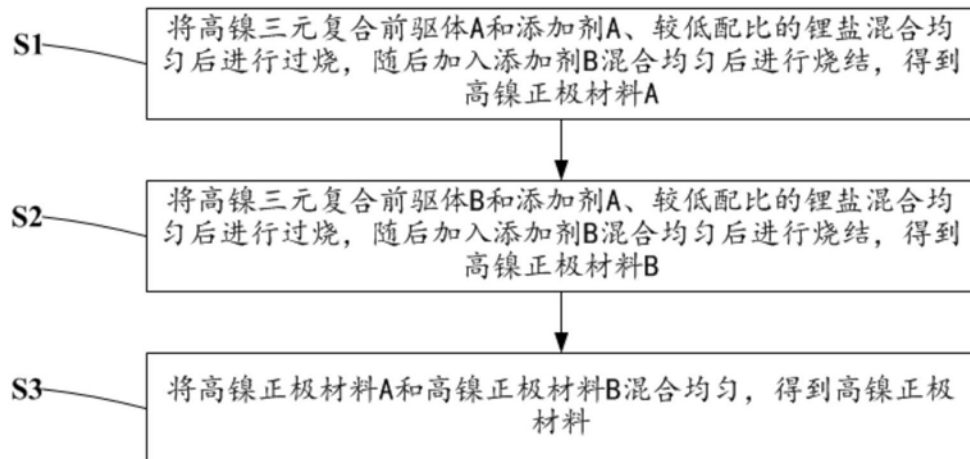


图1

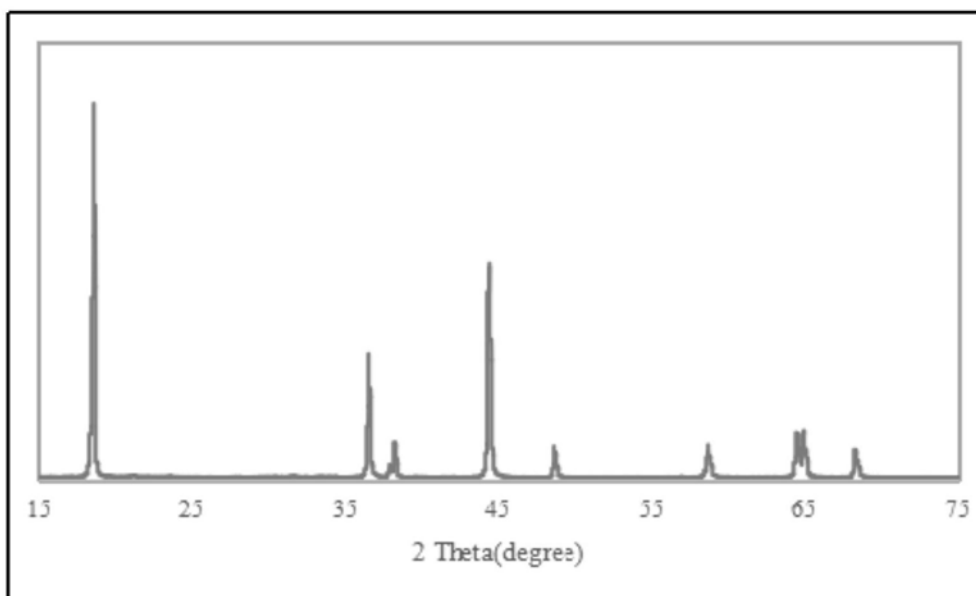


图2

