



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935797 B

(45)授权公告日 2019.02.26

(21)申请号 201511015508.X

H01M 4/1391(2010.01)

(22)申请日 2015.12.31

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935797 A

CN 103078109 A, 2013.05.01,

CN 103078109 A, 2013.05.01,

CN 104934595 A, 2015.09.23,

CN 101728529 A, 2010.06.09,

CN 103247796 A, 2013.08.14,

JP 2013114848 A, 2013.06.10,

CN 102569780 A, 2012.07.11,

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 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 刘亚飞 姚静

审查员 李改

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 杨泽 刘芳

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/133(2010.01)

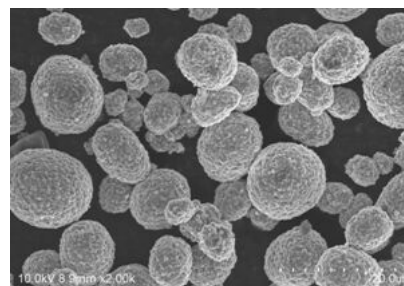
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

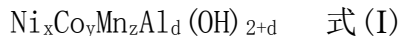
一种锂离子电池用前驱体、正极材料、锂离子
子电池正极以及锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了一种锂离子电池用前驱体、正极材料、锂离子电池正极以及锂离子电池。本发明提供的锂离子电池正极材料的平均组成为： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_d\text{O}_2$ 式(II)，其中， $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0.001 \leq d \leq 0.05, x+y+z+d=1$ ，所述锂离子电池正极材料为球形颗粒，Al元素含量从颗粒中心到表面连续递增。该材料制作成的锂离子电池比容量高、循环性能优良、安全性能好，且成本相对低廉。



1. 一种锂离子电池用前驱体,其平均组成如式(I):



其中, $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 < z < 1, 0.001 \leq d \leq 0.05, x+y+z+d=1$, 所述前驱体为球形颗粒, Al元素含量从颗粒中心到表面连续递增;

其中, 所述前驱体是将含有偏铝酸钠的铝溶液逐渐加入到氢氧化钠溶液中, 形成混合碱性溶液; 同时将该混合碱性溶液与含有Ni和/或Co以及Mn元素的金属盐溶液, 以及络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应, 得到的前驱体浆料经过固液分离、洗涤、烘干、筛分后获得的,

上述氢氧化钠溶液中含有铝元素, 且铝元素的浓度为 $0 \sim 0.1 \text{ mol/L}$;

上述络合剂为氨水、硫酸铵、氯化铵或硝酸铵。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池用前驱体, 其特征在于反应过程中向反应釜中通入氮气和/或加入还原剂。

3. 一种锂离子电池正极材料, 其是采用权利要求1或2所述的锂离子电池用前驱体制得, 该正极材料的平均组成如式(II):



其中, $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 < z < 1, 0.001 \leq d \leq 0.05, x+y+z+d=1$, 所述正极材料为球形颗粒, Al元素含量从颗粒中心到表面连续递增。

4. 根据权利要求3所述的锂离子电池正极材料, 其特征在于所述正极材料的中位径为 $3 \sim 25 \mu\text{m}$, 振实密度为 $1.8 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ 。

5. 一种锂离子电池正极, 其原料包括权利要求3或4所述的锂离子电池正极材料。

6. 根据权利要求5所述的锂离子电池正极, 其原料还包括碳黑和聚偏氟乙烯。

7. 一种锂离子电池, 其中包括权利要求5或6所述的锂离子电池正极。

一种锂离子电池用前驱体、正极材料、锂离子电池正极以及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池用前驱体、正极材料、锂离子电池正极以及锂离子电池,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用前驱体,其平均组成如式(I):

[0006] $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_d(\text{OH})_{2+d}$ 式(I)

[0007] 其中, $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0.001 \leq d \leq 0.05, x+y+z+d=1$,所述前驱体为球形颗粒,Al元素含量从颗粒中心到表面连续递增。

[0008] 本发明所提供的一种锂离子电池用前驱体,其是将含有Al元素的铝溶液逐渐加入到氢氧化钠溶液中,同时将该氢氧化钠溶液与含有Ni、Co、Mn元素中一种或几种的金属盐溶液,以及络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应,得到的前驱体浆料经过固液分离、洗涤、烘干、筛分后获得的。

[0009] 其中,上述的氢氧化钠溶液中可以含有铝元素,其铝浓度为0-0.1mol/L;上述反应过程中可以向反应釜中通入氮气和/或加入还原剂。

[0010] 本发明还提供一种锂离子电池正极材料,其由上述锂离子电池用前驱体制备,该正极材料制作成的锂离子电池比容量高,循环性能优异,安全性能好,且成本相对低廉。

[0011] 本发明还提供一种锂离子电池正极,其由上述锂离子电池正极材料制备。

[0012] 本发明还提供一种锂离子电池,其中包括上述锂离子电池正极,该锂离子电池兼具较高的容量以及优异的循环性能和安全性能。

[0013] 本发明所提供的锂离子电池正极材料,其平均组成如式(II):

[0014] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_d\text{O}_2$ 式(II)

[0015] 其中, $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, 0.001 \leq d \leq 0.05, x+y+z+d=1$,所述正极材料为球形颗粒,A1元素含量从颗粒中心到表面连续递增。

[0016] 这种具有A1含量梯度的颗粒状正极材料,中心具有较低的A1含量,可实现正极材料对于高比容量的需求,同时由于A1在颗粒表面的含量相对较高,材料颗粒表面发生的电极反应较弱,因此同时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A1元素含量连续变化,在电极反应中,不存在由于A1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作成电极后的安全性能。

[0017] 进一步地,所述锂离子电池正极材料的中位径为 $3 \sim 25 \mu\text{m}$,所述中位径是指粒径分布百分数达到50%时所对应的粒径,具体可依据实际需求调节。所述锂离子电池正极材料的振实密度为 $1.8 \sim 3.0 \text{g/cm}^3$ 。

[0018] 本发明所提供的锂离子电池正极材料,其由上述锂离子电池用前驱体制备。制备方法可参照公知技术中的方法,例如可将上述前驱体与锂源混合、烧结、破碎、筛分,制备成锂离子电池正极材料。

[0019] 本发明还提供一种锂离子电池正极,其由上述锂离子电池正极材料制备。制备方法可参照公知技术中的方法,例如可将上述正极材料与碳黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按94%:3%:3%重量比配料并涂布成极片,制备成锂离子电池正极。

[0020] 本发明还提供一种锂离子电池,其中包括上述锂离子电池正极,负极采用人造石墨,中间加隔膜卷绕、并注液后,加工成锂离子电池。制备的锂离子电池可根据相关标准测试电池的电化学性能和安全性能。

[0021] 本发明具有以下优势:

[0022] 1、本发明提供的锂离子电池用铝梯度结构的正极材料,充分利用了铝元素的特性,A1元素含量从颗粒中心到表面呈连续递增,这种具有A1含量梯度的颗粒状正极材料,中心具有较低的A1含量,可实现正极材料对于高比容量的需求,同时由于A1在颗粒表面的含量相对较高,材料颗粒表面发生的电极反应较弱,因此同时能够满足正极材料对于循环性能和安全性能的要求。

[0023] 2、本发明提供的锂离子电池用铝梯度结构的正极材料为球形颗粒,颗粒由内向外A1元素含量连续变化,有效避免了电极反应过程中由于A1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作成锂离子电池的循环性能和安全性能。

附图说明

[0024] 图1为本发明提供的制备锂离子电池用铝梯度结构的正极材料的反应流程示意图。

[0025] 图2为实施例1制备的正极材料扫描电镜图。

[0026] 图3为图2中正极材料颗粒的剖面电镜图。

[0027] 图4为图3的剖面电镜图中正极材料颗粒从中心到表面的A1元素能谱线扫描图。

[0028] 图5为实施例1和对比例1中所加工制得电池的高温循环容量保持率图。

具体实施方式

[0029] 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。

[0030] 实施例1

[0031] 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。

[0032] 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反应釜中进行反应,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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 将上述锂离子电池正极材料与碳黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按94%:3%:3%重量比配料并涂布成极片,制备成锂离子电池正极,负极采用人造石墨,中间加隔膜卷绕、并注液后,加工成053048方型铝壳电池,具体可参照公知技术中的制备方法。

[0036] 对比例1

[0037] 将硝酸铝与氢氧化钠混合溶解得到5mol/L的混合碱性溶液358L,其中铝浓度为0.046mol/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。

[0038] 将该混合碱性溶液与盐溶液、络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应,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。

[0039] 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,得到锂离子电池用正极材料。

[0040] 本实施例中制备的正极材料组成为 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 。正极材料中位径为

10.0 μm ,振实密度为2.51g/cm³。Al元素从中心到表面均匀分布。

[0041] 将上述锂离子电池正极材料与碳黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按94%:3%:3%重量比配料并涂布成极片,制备成锂离子电池正极,负极采用人造石墨,中间加隔膜卷绕、并注液后,加工成053048方型铝壳电池,具体可参照公知技术中的制备方法。

[0042] 将实施例1与对比例1分别加工得到的053048方型铝壳电池进行45℃高温循环测试,容量保持率如图5所示。

[0043] 实施例2

[0044] 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。

[0045] 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反应釜中进行反应,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。

[0046] 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。

[0047] 本实施例中制备的正极材料组成为LiNi_{0.60}Co_{0.25}Mn_{0.145}Al_{0.005}O₂,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。

[0048] 实施例3

[0049] 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。

[0050] 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反应釜中进行反应,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。

[0051] 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。

[0052] 本实施例中制备的正极材料组成为LiNi_{0.50}Co_{0.238}Mn_{0.26}Al_{0.002}O₂,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。

[0053] 实施例4

[0054] 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。

[0055] 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反应釜中进行反应，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。

[0056] 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。

[0057] 本实施例中制备的正极材料组成为LiNi_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O₂，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2.58g/cm³。

[0058] 实施例5

[0059] 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0.5mol/L的铝溶液4.82L；将氢氧化钠溶解得到11mol/L的氢氧化钠溶液109L；将氯化钴溶解得到2mol/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2mol/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。

[0060] 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反应釜中进行反应，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℃，反应时间为6h，得到前驱体浆料。

[0061] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤，滤饼120℃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℃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。

[0062] 本实施例中制备的正极材料组成为LiCo_{0.996}Al_{0.004}O₂，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2.98g/cm³。

[0063] 实施例6

[0064] 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0.8mol/L的铝溶液15.15L；将氢氧化钠溶解得到8mol/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2mol/L的盐溶液600L；配制浓度为2mol/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。

[0065] 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反应釜中进行反应,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℃,反应时间为30h,得到前驱体浆料。

[0066] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼110℃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℃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。

[0067] 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2.55g/cm³。

[0068] 实施例7

[0069] 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0.4mol/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。

[0070] 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反应釜中进行反应,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。

[0071] 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。

[0072] 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24.7 μm,振实密度为2.89g/cm³。

[0073] 实施例8

[0074] 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。

[0075] 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反应釜中进行反应,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。

[0076] 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。

[0077] 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 $3.8\mu\text{m}$,振实密度为 $1.87\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0078] 实施例9

[0079] 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 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 的铝溶液27.84L;将氢氧化钠混合溶解得到 $6\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液300L;将硫酸镍溶解得到 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 的盐溶液600L;配制浓度为 $10\text{mol}/\text{L}$ 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。

[0080] 将铝溶液以 $0.62\text{L}/\text{h}$ 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反应釜中进行反应,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 $13.33\text{L}/\text{h}$ 和 $7.29\text{L}/\text{h}$,过程保持搅拌,控制反应体系的络合剂含量为 $14\text{g}/\text{L}$,反应温度为 60°C ,反应时间为45h,得到前驱体浆料。

[0081] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 110°C 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°C 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。

[0082] 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 $17.5\mu\text{m}$,振实密度为 $2.78\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0083] 实施例10

[0084] 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 $0.06\text{mol}/\text{L}$ 的铝溶液30.06L;将氢氧化钠溶解得到 $4\text{mol}/\text{L}$ 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 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 的盐溶液600L;配制浓度为 $3\text{mol}/\text{L}$ 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。

[0085] 将铝溶液以 $2.00\text{L}/\text{h}$ 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反应釜中进行反应,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 $40\text{L}/\text{h}$ 和 $32\text{L}/\text{h}$,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 $4\text{g}/\text{L}$,反应温度为 45°C ,反应时间为15h,得到前驱体浆料。

[0086] 将前驱体浆料经过离心机固液分离、洗涤,滤饼 120°C 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°C 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。

[0087] 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 $6.2\mu\text{m}$,振实密度为 $2.21\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0088] 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。

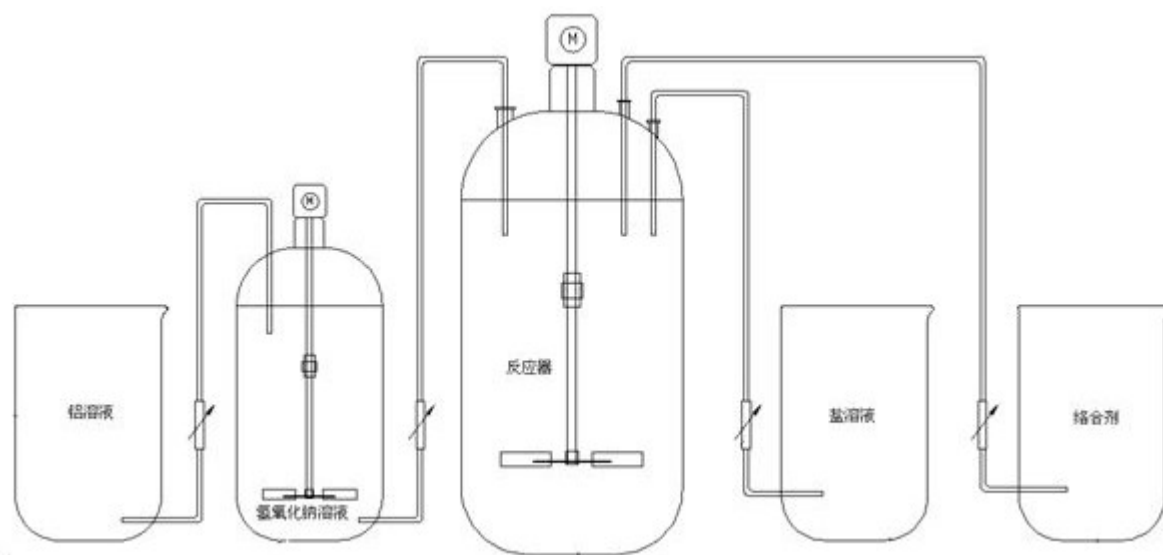


图1

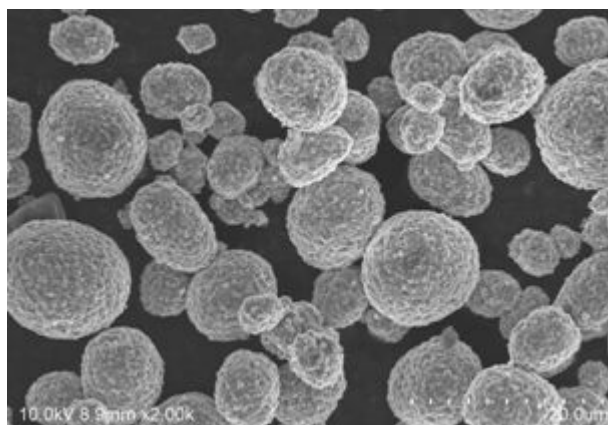


图2

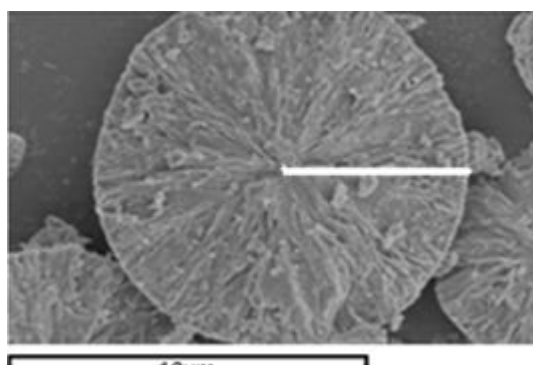


图3

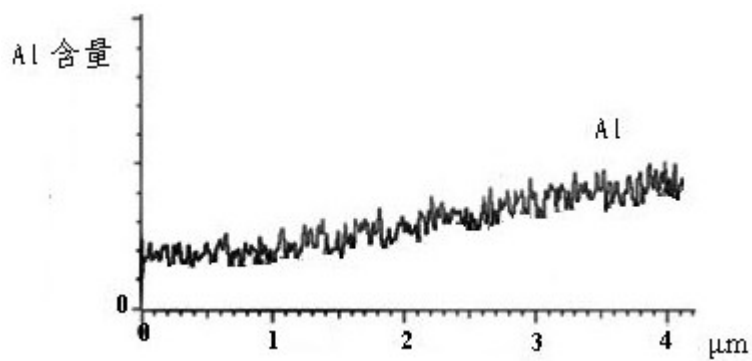


图4

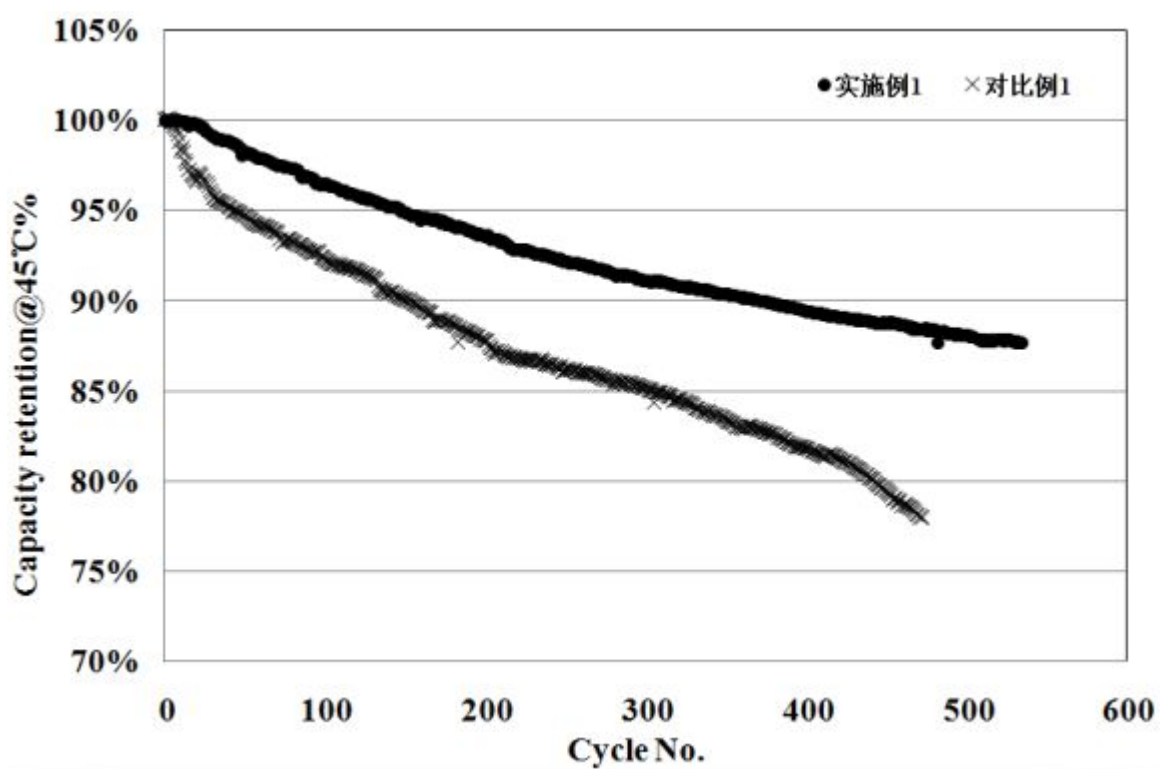


图5