



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I871060 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：112140950

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. : H01M4/525 (2010.01)

C01G53/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/10/26 中國大陸

2022113194086

(71)申請人：大陸商河南科隆新能源股份有限公司 (中國大陸) HENAN KELONG NEW ENERGY CO., LTD (CN)

中國大陸

(72)發明人：趙曉瑾 ZHAO, XIAOJIN (CN) ; 程迪 CHENG, DI (CN) ; 徐云軍 XU, YUNJUN (CN) ; 左高峰 ZUO, GAOFENG (CN) ; 郝智敏 HAO, ZHIMIN (CN) ; 汪文 WANG, WEN (CN) ; 文萬超 WEN, WANCHAO (CN) ; 尹正中 YIN, ZHENGZHONG (CN)

(74)代理人：張耀暉；呂昆餘；莊志強

(56)參考文獻：

TW 201620183A

CN 109473667A

CN 110050366A

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 24 頁

(54)名稱

鎳鈷鋁前驅物、其製備方法、鋰離子電池正極材料的製備方法及鋰離子電池正極材料

(57)摘要

本發明公開了一種多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物和製備方法及其正極材料，此前驅物 D50 為 8-20 μ m，剖面圖可看到二次球顆粒結構中有多層的環形孔洞，且單個顆粒或多個顆粒剖面均值的孔隙率值為 6-14%。將鎳鈷混合鹽溶液、鹼鋁溶液、絡合劑、沉澱劑共沉澱反應，嚴格控制每個階段的 pH 值、鋁液的濃度，再進行固液分離、洗滌、烘乾、混勻、篩分、除磁工序製得具有多層環形孔洞的鎳鈷鋁前驅物。該前驅物疏鬆多孔的形貌有利於混鋰燒結得到正極材料。該正極材料具有多層鋰離子擴散通道，可以緩衝在充放電過程中材料發生的晶格機械應變力，改善循環。具有較高的初始放電比容量，較低的內阻，較好的倍率性能和良好的循環穩定性。

指定代表圖：

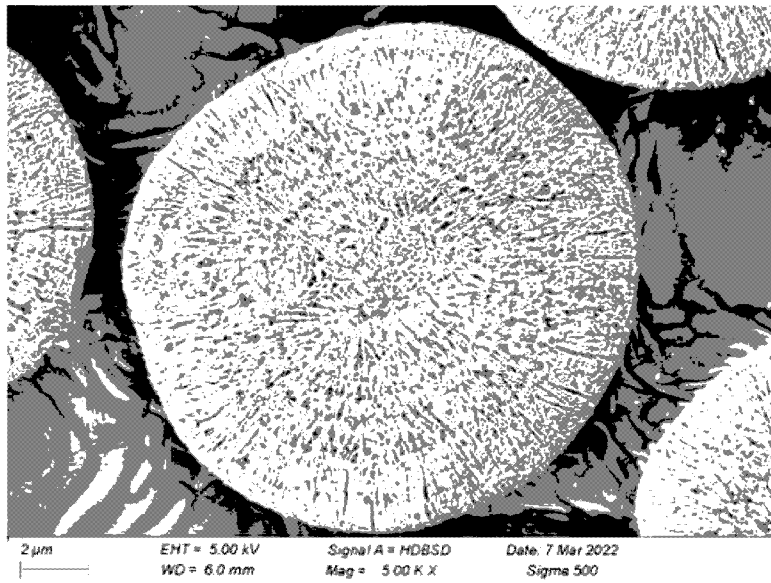


圖 1



I871060

【發明摘要】

【中文發明名稱】鎳鈷鋁前驅物、其製備方法、鋰離子電池正極材料的製備方法及鋰離子電池正極材料

【中文】

本發明公開了一種多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物和製備方法及其正極材料，此前驅物D50為8-20 μm ，剖面圖可看到二次球顆粒結構中有多層的環形孔洞，且單個顆粒或多個顆粒剖面均值的孔隙率值為6-14%。將鎳鈷混合鹽溶液、鹼鋁溶液、絡合劑、沉澱劑共沉澱反應，嚴格控制每個階段的pH值、鋁液的濃度，再進行固液分離、洗滌、烘乾、混勻、篩分、除磁工序製得具有多層環形孔洞的鎳鈷鋁前驅物。該前驅物疏鬆多孔的形貌有利於混鋰燒結得到正極材料。該正極材料具有多層鋰離子擴散通道，可以緩衝在充放電過程中材料發生的晶格機械應變力，改善循環。具有較高的初始放電比容量，較低的內阻，較好的倍率性能和良好的循環穩定性。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】鎳鈷鋁前驅物、其製備方法、鋰離子電池正極材料的製備方法及鋰離子電池正極材料

【技術領域】

[交叉參考相關申請案]

【0001】 本發明是以CN申請號為202211319408.6，申請日為2022年10月26日的中國申請案為基礎，並主張其優先權，該CN申請案的公開內容再次作為整體引入本發明中。

【0002】 本發明屬於鋰電池正極材料技術領域，具體關於一種多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物和製備方法及其正極材料

【先前技術】

【0003】 現階段由於動力電池續航能力不足、充電速度慢、成本偏高等問題制約了電動汽車普及發展，動力鋰電的性價比在很大程度上影響了電動汽車的市場普及程度。正極材料是動力鋰電的核心關鍵材料，正極材料的能量密度高低與電動汽車的續航里程息息相關，而且其成本約占鋰電池電芯成本的1/3，所以開發出高能量密度、長壽命、高安全、低成本的正極材料對動力鋰電、電動汽車的規模化商用至關重要。

【0004】 NCA材料綜合了 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的優點，不僅可逆比容量高，材料成本較低，同時摻鋁後增強了材料的結構穩定性和安全性，進而提高了材料的循環穩定性，因此NCA材料是目前商業化正極材料中研究最熱門的材料之一。

【0005】 公告號為CN113651372A的專利公開的技術方案採用間斷法製備出了高球形度無孿生顆粒的前驅物，此方案只改善了前驅物表面的形貌，沒有提及前驅物內部空間結構，不能更有效說明前驅物到正極材料燒結後的益處。

【0006】 公告號為CN113697870B的專利公開的技術方案提供了一種雙核孿生結構的前驅物，用來改善鋰離子擴散通道和鋰離子擴散速率，從所提供的剖

面電鏡看，該前驅物內部結構密實，不利於與鋰鹽混合燒結，形成多鋰離子擴散通道，且不利於包覆改性的元素進入到一次顆粒表面，該方案也不能突出前驅物改善後的優點。

【發明內容】

【0007】基於以上問題，本發明在對鎳鈷鋁前驅物的研究過程中發現，在製備過程中可利用元素之間溶度積常數的不同，嚴格控制每反應階段中的pH和鋁的溶液濃度來直接改善前驅物顆粒內部結構中的一次顆粒形貌和孔隙率，該方法製程簡單，成本低廉，可工業化生產，且得到的產物燒結後具有良好的性能。

【0008】本發明提供了一種多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物，其特徵在於：所述前驅物的化學式為 $\text{Ni}_M\text{Co}_N\text{Al}_{1-M-N}(\text{OH})_2$ ， $0.8 \leq M \leq 0.97$ 、 $0.02 \leq N \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq 1-M-N \leq 0.055$ ，其中D50為8-20 μm ，且所述前驅物的二次球顆粒結構中有多層環形孔洞，單個二次球顆粒或多個二次球顆粒剖面均值的孔隙率值為6-14%。

【0009】本發明還提供了上述前驅物的製備方法，包括以下步驟：

步驟 S1，稱取硫酸鎳，硫酸鈷粉末溶於純水，配置鎳鈷混合鹽溶液；

步驟 S2，稱取鋁鹽，加入到氫氧化鈉溶液中，配置鹼鋁溶液；

步驟 S3，將步驟 S1 所述鎳鈷混合鹽溶液、步驟 S2 所述鹼鋁溶液、絡合劑同時泵入反應釜中，分階段進行共沉澱反應；

步驟 S4，反應結束後，將反應所得物料進行固液分離、洗滌、烘乾、混勻、篩分、除磁工序，得到鎳鈷鋁前驅物。

【0010】進一步，步驟 S1 中所述鎳鈷混合鹽溶液總金屬離子濃度是 1.0-2.0mol/L。

【0011】進一步，步驟 S2 中所述鋁鹽為偏鋁酸鈉；所述鹼鋁溶液中 Al^{3+} 濃度為 0.1-0.5mol/L；所述氫氧化鈉溶液的莫耳濃度為 5-10mol/L。

【0012】進一步，步驟 S3 中所述絡合劑濃度為 10-15mol/L，所述絡合劑為乙

二胺四乙酸(EDTA)、氨水、碳酸銨、碳酸氫銨中的至少一種。

【0013】進一步，在步驟S3中分四個階段進行共沉澱反應：第一階段成核到生長至 D_{150} ，目標值的 $25\% \leq D_{150} < \text{目標值的} 40\%$ ；第二階段二次球顆粒生長至 D_{250} ，目標值的 $40\% \leq D_{250} < \text{目標值的} 60\%$ ；第三階段二次球顆粒生長至 D_{350} ，目標值的 $60\% \leq D_{350} < \text{目標值的} 90\%$ ；第四階段二次球顆粒生長至目標值，立即停止生長反應。每階段中所述鎳鈷混合鹽溶液的流量為1-3.5L/h，鹼鋁溶液的流量為1-2L/h，絡合劑的流量為0.5-1.5L/h，pH控制在10-12，每階段的反應溫度控制在55-70°C，每階段的攪拌速度為500-1000rpm。

【0014】進一步，在步驟S4中，所述洗滌具體為：將反應所得物料先用鹼液洗滌，再用25-80°C去離子水洗滌，洗滌後洗滌水的電阻率小於0.02cm/ μ s；所述鹼液為碳酸鈉溶液、氫氧化鈉溶液中的至少一種，且鹼液莫耳濃度為4.0-5.0mol/L。

【0015】本發明提供了一種鋰離子電池正極材料的製備方法，採用上述製備方法得到鎳鈷鋁前驅物，然後將得到的所述前驅物與鋰源、添加劑均勻混合，一次燒結、破碎、粉碎、水洗烘乾、包覆、二次燒結過篩得到正極材料。

【0016】進一步，所述鋰源為氫氧化鋰、硝酸鋰、氯化鋰中的至少一種，所述添加劑為Zr、Sr、Ti、W、Mg、Y、La、B、F元素中的一種或多種，包覆時所使用的包覆劑為含有D元素的氧化物、含有D元素的鋰化合物中的一種或多種，D元素為Co、Li、B、W、Ti、Ce、Zr中一種或多種；Ni+CO+Al:Li的莫耳比為1:1.01-1.05，所用添加劑與前驅物和鋰鹽的質量和的質量比為0.1%-2%。一次燒結時，在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為650-800°C，煅燒時間為10-15h，氣氛爐中的氧含量為85%~95%，得到一次燒結基體。將得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為1:1-3，去離子水溫度為20-30°C，離心，烘乾，得到烘乾基體。得到的烘乾基體、與包覆劑均勻混合，其中包覆劑與烘乾基體的質量比為0.01-5%。之後二次燒結，在氧氣氣氛爐

中煅燒，煅燒溫度為500-700°C，煅燒時間6-10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到所述正極材料。

【0017】 本發明還提供了上述製備方法得到的鋰離子電池正極材料。

【0018】 本發明的有益效果：

1、與傳統的正極材料 LiNiO_2 和 LiCoO_2 相比 NCA 正極材料的能量密度更高， Al^{3+} 與 Co^{3+} 具有相同的價態，相似的離子半徑（ Al^{3+} 的離子半徑為 $0.535\text{\AA}$ ， Co^{3+} 的離子半徑為 $0.545\text{\AA}$ ）。但 Al-O 共價鍵鍵能更強，所以摻雜 Al 可以減少鋰鎳混排，有利於穩定材料的結構；同時 Al^{3+} 的摻雜不僅有利於傳導分解電解液所產生的熱量，而且降低了材料對電解液的氧化能力，提高了材料的熱穩定性。但 NCA 前驅物製備製程技術難度高。 Ni 、 Co 、 Al 元素沉降 pH 值差異較大，其溶度積常數氫氧化鎳 10^{-16} 、氫氧化鈷 $10^{-14.9}$ 、氫氧化鋁 10^{-33} ， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 為兩性氫氧化物，在較低 pH 值下易發生沉澱，在較高的 pH 值下易分解為 AlO_2^{-1} ，本發明嚴格控制三種元素各階段共沉澱的 pH 值、共沉澱的時間，可製備出有多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物，該製備方法製程簡單，成本低廉，可工業化生產。

2、相較於傳統的前驅物，該前驅物的二次球結構中一次顆粒之間具有較大的內部空間，正極材料在很大程度上會繼承前驅物的形貌結構和物性指標，本發明製備的正極材料，摻雜和包覆的元素不僅在二次球顆粒表面，還可以滲透到環形孔洞處，對組成二次球顆粒的一次顆粒進行保護。電解液可以浸入正極材料中多層環形孔洞擴大正極材料與電解液的接觸面積，縮短 Li^+ 擴散路徑，加快鋰離子嵌入和脫出速率，使得電池不僅具有較高的初始放電比容量還有較小電池內阻，提高了輸出性能。此外，由於多層環形孔洞的存在，緩衝了正極材料在充放電過程中的體積變化，起到穩定結構、改善循環性能的作用。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖1為實施例1前驅物的剖面掃描式電子顯微鏡圖。

【0020】 圖2為實施例2前驅物的剖面掃描式電子顯微鏡圖。

【0021】圖3為比較例1前驅物的剖面掃描式電子顯微鏡圖。

【0022】圖4為比較例2前驅物的剖面掃描式電子顯微鏡圖。

【0023】圖5為實施例1、2、3、4和比較例1、2、3、4製備的正極材料的倍率性能對比圖。

【0024】圖6為實施例1、2、3、4和比較例1、2、3、4製備的正極材料的循環性能對比圖。

【實施方式】

【0025】以下將結合實施例對本發明的構思、具體結構及產生的技術效果進行清楚、完整地描述。

【0026】實施例1

【0027】1.一種多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物的製備方法正極材料包括以下步驟。

【0028】步驟S1，稱取硫酸鎳、硫酸鈷粉末溶於純水，根據Ni:Co莫耳比為0.875:0.09配置鎳、鈷混合鹽溶液，鎳、鈷的混合鹽溶液中總的金屬離子的莫耳濃度為2.0mol/L。

【0029】步驟S2，稱取偏鋁酸鈉，加入到氫氧化鈉溶液中，配置 Al^{3+} 莫耳濃度為0.1mol/L的鹼鋁溶液。

【0030】步驟S3，將步驟S1所述鎳鈷混合鹽溶液、步驟S2所述鹼鋁溶液、12mol/L的氨水絡合劑同時泵入反應釜中邊攪拌邊進行共沉澱反應。共沉澱反應分為四個階段，溫度全部控制在55°C。第一階段，往反應釜中泵入流量為2.52L/h的鎳鈷混合鹽溶液，流量為1.8L/h的鹼鋁溶液，流量為0.5-1.5L/h的絡合劑溶液，pH值控制在11.89±0.1，攪拌速度為850rpm，待反應釜內顆粒D50生長至4-6μm，第二階段，往反應釜中泵入流量2.45L/h的鎳鈷混合鹽溶液，流量為1.5L/h的鹼鋁溶液，流量為0.5-1.5L/h的絡合劑溶液，pH值控制在11.62±0.1，攪拌速度為550rpm，待反應釜內顆粒D50生長至6-9μm；第三階段，往反應釜中泵入流量

2.55L/h的鎳鈷混合鹽溶液，流量為1.65L/h的鹼鋁溶液，流量為0.5-1.5L/h的絡合劑溶液，pH值控制在 11.45 ± 0.1 ，攪拌速度為650rpm，待反應釜內顆粒生長至9-13 μm ；第四階段，往反應釜中泵入流量2.55L/h的鎳鈷混合鹽溶液，流量為1.65L/h的鹼鋁溶液，流量為0.5-1.5L/h的絡合劑溶液，pH值控制在 11.65 ± 0.1 ，攪拌速度為500rpm；待反應釜內顆粒D50值生長為 $15 \pm 1 \mu\text{m}$ 停止。

【0031】步驟S4，收集、濃縮步驟S3中反應釜溢流液，將反應所得物料先用氫氧化鈉溶液洗滌，再用25°C去離子水洗滌，洗滌後洗滌水的電阻率小於0.02cm/ μs ；所述鹼液莫耳濃度為4.0-5.0mol/L。烘乾溫度為105°C，水分控制在0.5wt%以下；所述前驅物中磁性異物含量要控制在100ppb以下。

【0032】該製備方法可得到D50=15.097，孔隙率為8.348，具有多層環形孔洞形貌的鎳鈷鋁前驅物 $\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 。

【0033】步驟S5，用步驟S4得到的鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽、添加劑均勻混合，步驟S5中所用鋰鹽為氫氧化鋰，所用添加劑為 ZrO_2 ，(Ni+Co+Al):Li的莫耳比為1:1.03， ZrO_2 與前驅物和鋰鹽總質量和的質量比為0.3%。在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為720°C，煅燒時間為10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到一次燒結基體。得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為1:1.5，去離子水溫度為25°C，離心，烘乾，得到烘乾基體。得到的烘乾基體與包覆材料氧化鈾均勻混合，氧化鈾與烘乾基體的質量比為0.1%。之後在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為650°C，煅燒時間8h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}\text{Zr}_{0.003}\text{O}_2 @ \text{CeO}_2$ 的正極材料。

【0034】採用氬離子剖面儀對步驟S4所得到的 $\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 鎳鈷鋁前驅物進行切割，用場發射掃描式電子顯微鏡觀察剖面形貌，測試結果見圖1。

【0035】使用Image J對前驅物剖面圖進行顆粒孔隙率分析，顆粒剖面孔隙率的計算，主要基於孔洞占顆粒的比例。Image J需要將原圖複製出一張後，原圖用於提取孔洞面積，複製圖層用於提取孔洞填充後的顆粒面積，二者比例即為

顆粒剖面的孔隙率。測試結果見表1。

【0036】 2.電性能測試

【0037】 組裝全電18650用於測試實施例1中的正極材料的電性能，正極材料(96.5%)、Super P(1.2%)、CNT(0.5%)、PVDF(1.8%)；將石墨作為負極，石墨(94.8%)、CMC(1.7%)、SBR(2%)和Super P(1.5%)，全電池設計中正極/負極的容量比為1/1.2。

【0038】 1)克容量測試：組裝成18650圓柱電池，然後進行化成和分容，化成電壓2.75-4.2V，分別計算首次效率（首次效率%=0.2C放電容量/首次充電容量）、0.2C放電克容量，結果見表1。

【0039】 2)倍率性能測試：將組裝的18650圓柱電池進行化成和分容後，將化成後的電池在室溫25°C下，2.75-4.2V的電壓範圍內，進行不同倍率放電測試，充電倍率均為0.5C，放電倍率分別為0.5C、1C、2C、3C，計算不同倍率放電容量保持率，結果見表1。

【0040】 3)循環性能測試：將組裝的18650圓柱電池進行常規化成和分容後，將化成後的電池在室溫25°C下，2.75-4.2V的電壓範圍內，以0.5C倍率進行充電1C倍率放電，容量保持率，結果見圖6。

【0041】 4)DCR性能測試：將組裝的18650圓柱電池進行常規化成和分容後，進行常溫DCR測試。常溫DCR測試工步為：將化成後的電池在室溫25°C下，2.75-4.2V的電壓範圍內，以1C倍率充滿，靜置，後以1C倍率分別放電至50%SOC和10%SOC，靜置，後1C脈衝10s，記錄脈衝前後電壓變化，並根據計算公式 $DCR = (\text{靜置結束電壓} - \text{脈衝放電後電壓}) / \text{脈衝電流}$ ，獲得常溫50%SOC和10%SOC下的DCR數據，結果見表1。

【0042】 實施例2

【0043】 步驟S1，稱取硫酸鎳、硫酸鈷粉末溶於純水，根據Ni:Co莫耳比為0.92:0.03配置鎳、鈷混合鹽溶液鎳、鈷的混合鹽溶液中總的金屬離子的莫耳濃度

為2.0mol/L。

【0044】步驟S2，稱取偏鋁酸鈉，加入到氫氧化鈉溶液中，配置 Al^{3+} 莫耳濃度為0.5mol/L的鹼鋁溶液。

【0045】步驟S3，將步驟S1所述鎳鈷混合鹽溶液、步驟S2所述鹼鋁溶液、12mol/L的氨水絡合劑同時泵入反應釜中邊攪拌邊進行共沉澱反應。共沉澱反應分為四個階段，溫度全部控制在55°C。第一階段，往反應釜中泵入流量為2.55L/h的鎳鈷混合鹽溶液，流量為1.85L/h的鹼鋁溶液，流量為0.5-1.5L/h的絡合劑溶液，pH值控制在 11.92 ± 0.1 ，攪拌速度為850rpm，待反應釜內顆粒D50生長至4-6 μm ，第二階段，往反應釜中泵入流量2.43L/h的鎳鈷混合鹽溶液，流量為1.45L/h的鹼鋁溶液，流量為0.5-1.5L/h的絡合劑溶液，pH值控制在 11.65 ± 0.1 ，攪拌速度為550rpm，待反應釜內顆粒D50生長至6-9 μm ；第三階段，往反應釜中泵入流量2.5L/h的鎳鈷混合鹽溶液，流量為1.65L/h的鹼鋁溶液，流量為0.5-1.5L/h的絡合劑溶液，pH值控制在 11.48 ± 0.1 ，攪拌速度為650rpm，待反應釜內顆粒生長至9-13 μm ；第四階段，往反應釜中泵入流量2.5L/h的鎳鈷混合鹽溶液，流量為1.6L/h的鹼鋁溶液，流量為0.5-1.5L/h的絡合劑溶液，pH值控制在 11.54 ± 0.1 ，攪拌速度為500rpm；待反應釜內顆粒D50值生長為 $15 \pm 1 \mu\text{m}$ 停止。

【0046】步驟S4，收集、濃縮步驟S3中反應釜溢流液，將反應所得物料先用氫氧化鈉溶液洗滌，再用25°C去離子水洗滌，洗滌後洗滌水的電阻率小於0.02cm/ μs ；所述鹼液莫耳濃度為4.0-5.0mol/L。烘乾溫度為105°C，水分控制在0.5wt%以下；所述前驅物中磁性異物含量要控制在100ppb以下。

【0047】該製備方法可得到D50=14.792，孔隙率為9.465，具有多層環形孔洞形貌的鎳鈷鋁前驅物 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

【0048】步驟S5，用步驟S4得到的鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽、添加劑均勻混合，步驟S5中所用鋰鹽為氫氧化鋰，所用添加劑為 ZrO_2 ，(Ni+CO+Al):Li的莫耳比為1:1.03， ZrO_2 與前驅物和鋰鹽總質量和的質量比為0.3%。在氧氣氣氛爐中煅

燒，煅燒溫度為700°C，煅燒時間為10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到一次燒結基體。得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為1:1.5，去離子水溫度為25°C，離心，烘乾，得到烘乾基體。得到的烘乾基體與包覆材料氧化鈾均勻混合，氟化鈾與烘乾基體的質量比為0.2%。之後在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為650°C，煅燒時間8h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.003}\text{O}_2@\text{CeF}_4$ 正極材料。

【0049】採用氫離子剖面儀對步驟S4所得到的 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 鎳鈷鋁前驅物進行切割，用場發射掃描式電子顯微鏡觀察剖面形貌，測試結果見圖2。

【0050】前驅物剖面圖孔隙率方法測試與實施例1相同，結果見表1。

【0051】18650圓柱型電池的製作過程與實施例1相同，並在相同的測試條件下測試電性能。結果見表1，圖5和圖6。

【0052】實施例3

【0053】參考實施例1中步驟S1-S4可得到 $D_{50}=15.097$ ，孔隙率為8.348，具有多層環形孔洞形貌的鎳鈷鋁前驅物 $\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 。

【0054】步驟S5，用步驟S4得到的鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽、添加劑均勻混合，步驟S5中所用鋰鹽為氫氧化鋰，所用添加劑為 B_2O_3 ， $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) : \text{Li}$ 的莫耳比為1:1.03， B_2O_3 與前驅物和鋰鹽總質量和的質量比為0.15%。在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為720°C，煅燒時間為10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到一次燒結基體。得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的比例為1:1.5，去離子水溫度為25°C，離心，烘乾，得到烘乾基體。得到的烘乾基體與包覆材料氧化鋇均勻混合，氧化鋇與烘乾基體的質量比為0.1%。之後在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為600°C，煅燒時間8h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}\text{B}_{0.0015}\text{O}_2@\text{ZrO}_2$ 的正極材料。

【0055】前驅物剖面圖孔隙率方法測試與實施例1相同，結果見表1。

【0056】18650圓柱型電池的製作過程與實施例1相同，並在相同的測試條件

下測試電性能。結果見表1，圖5和圖6。

【0057】 實施例4

【0058】 參考實施例2中步驟S1-S4可得到D50=14.792，孔隙率為9.465，具有多層環形孔洞形貌的鎳鈷鋁前驅物 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

【0059】 步驟S5，用步驟S4得到的鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽、添加劑均勻混合，步驟S5中所用鋰鹽為氫氧化鋰，所用添加劑為 B_2O_3 ， $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) : \text{Li}$ 的莫耳比為1:1.03， B_2O_3 與前驅物和鋰鹽總質量和的質量比為0.1%。在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為700°C，煅燒時間為10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到一次燒結基體。得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為1:1.5，去離子水溫度為25°C，離心，烘乾，得到烘乾基體。硼酸與烘乾基體的質量比為0.05%。之後在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為350°C，煅燒時間5h，氣氛爐中的氧含量為80%~95%，得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.001}\text{O}_2 @ \text{Li}_3\text{BO}_3$ 正極材料。

【0060】 前驅物剖面圖孔隙率方法測試與實施例1相同，結果見表1。

【0061】 18650圓柱型電池的製作過程與實施例1相同，並在相同的測試條件下測試電性能。結果見表1，圖5和圖6。

【0062】 比較例1

1.一種常規形貌鎳鈷鋁前驅物製備方法和正極材料燒結包括以下步驟。

【0063】 步驟S1，稱取硫酸鎳、硫酸鈷粉末溶於純水，根據Ni:Co莫耳比為0.875:0.09配置鎳、鈷混合鹽溶液鎳、鈷的混合鹽溶液中總的金屬離子的莫耳濃度為2.0mol/L。

【0064】 步驟S2，稱取偏鋁酸鈉，加入到氫氧化鈉溶液中，配置 Al^{3+} 莫耳濃度為0.1mol/L的鹼鋁溶液。

【0065】 步驟S3，將步驟S1所述鎳鈷混合鹽溶液、步驟S2所述鹼鋁溶液、12mol/L的氨水絡合劑同時泵入反應釜中邊攪拌邊進行共沉澱反應。在前驅物

D50生長過程中不進行階段製程調整，反應釜內溫度整體控制在 55°C ，整個反應的pH值維持在11.2-12.2之間，攪拌速度為 $600\pm 100\text{rpm}$ 。待反應釜內顆粒D50生長至 $15\pm 1\mu\text{m}$ ，停止反應。

【0066】步驟S4，收集、濃縮步驟S3中反應釜溢流液，將反應所得物料先用氫氧化鈉溶液洗滌，再用 25°C 去離子水洗滌，洗滌後洗滌水的電阻率小於 $0.02\text{cm}/\mu\text{s}$ ；所述鹼液莫耳濃度為 $4.0\text{-}5.0\text{mol/L}$ 。烘乾溫度為 105°C ，水分控制在 $0.5\text{wt}\%$ 以下；所述前驅物中磁性異物含量要控制在 100ppb 以下。

【0067】該製備方法可得到 $\text{D50}=14.837$ ，孔隙率為 2.12 ，具有常規密實形貌的 $\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 鎳鈷鋁前驅物。

【0068】步驟S5，用步驟S4得到的鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽、添加劑均勻混合，步驟S5中所用鋰鹽為氫氧化鋰，所用添加劑為 ZrO_2 ， $(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}):\text{Li}$ 的莫耳比為 $1.01\text{-}1.05:1$ ， ZrO_2 與前驅物和鋰鹽總質量和的質量比為 0.3% 。在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為 720°C ，煅燒時間為 10h ，氣氛爐中的氧含量為 $90\%\sim 95\%$ ，得到一次燒結基體。得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為 $1:1.5$ ，去離子水溫度為 25°C ，離心，烘乾，得到烘乾基體。得到的烘乾基體與包覆材料氧化鈾均勻混合，氧化鈾與烘乾基體的質量比為 0.1% 。之後在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為 650°C ，煅燒時間 8h ，氣氛爐中的氧含量為 $90\%\sim 95\%$ ，得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}\text{Zr}_{0.003}\text{O}_2@\text{CeO}_2$ 的正極材料。

【0069】採用氬離子剖面儀對步驟S4所得到的 $\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 鎳鈷鋁前驅物進行切割，用場發射掃描式電子顯微鏡觀察剖面形貌，測試結果見圖3。

【0070】前驅物剖面圖孔隙率方法測試與實施例1相同，結果見表1。

【0071】18650圓柱型電池的製作過程與實施例1相同，並在相同的測試條件下測試電性能。結果見表1，圖5和圖6。

【0072】比較例2

【0073】步驟S1，稱取硫酸鎳、硫酸鈷粉末溶於純水，根據 $\text{Ni}:\text{Co}$ 莫耳比為

0.92:0.03配置鎳、鈷混合鹽溶液鎳、鈷的混合鹽溶液中總的金屬離子的莫耳濃度為2.0mol/L。

【0074】步驟S2，稱取偏鋁酸鈉，加入到氫氧化鈉溶液中，配置 Al^{3+} 莫耳濃度為0.5mol/L的鹼鋁溶液。

【0075】步驟S3，將步驟S1所述鎳鈷混合鹽溶液、步驟S2所述鹼鋁溶液、12mol/L的氨水絡合劑同時泵入反應釜中邊攪拌邊進行共沉澱反應。

【0076】在前驅物D50生長過程中不進行階段製程調整，反應釜內溫度整體控制在55°C，整個反應的pH值維持在11.2-12.2之間，攪拌速度為 $600\pm 100\text{rpm}$ 。待反應釜內顆粒D50生長至 $15\pm 1\mu\text{m}$ ，停止反應。

【0077】步驟S4，收集、濃縮步驟S3中反應釜溢流液，將反應所得物料先用氫氧化鈉溶液洗滌，再用25°C去離子水洗滌，洗滌後洗滌水的電阻率小於 $0.02\text{cm}/\mu\text{s}$ ；所述鹼液莫耳濃度為4.0-5.0mol/L。烘乾溫度為105°C，水分控制在0.5wt%以下；所述前驅物中磁性異物含量要控制在100ppb以下。

【0078】該製備方法可得到 $\text{D50}=15.167$ ，孔隙率為1.95，具有常規密實形貌的 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 鎳鈷鋁前驅物。

【0079】步驟S5，用步驟S4得到的鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽、添加劑均勻混合，步驟S5中所用鋰鹽為氫氧化鋰，所用添加劑為 ZrO_2 ， $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) : \text{Li}$ 的莫耳比為1.01-1.05:1， ZrO_2 與前驅物和鋰鹽總質量和的質量比為0.3%。在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為700°C，煅燒時間為10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到一次燒結基體。得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為1:1.5，去離子水溫度為25°C，離心，烘乾，得到烘乾基體。氟化銻與烘乾基體的質量比為0.2%。之後在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為650°C，煅燒時間8h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.003}\text{O}_2 @ \text{CeF}_4$ 正極材料。

【0080】採用氫離子剖面儀對步驟S4所得到的 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 鎳鈷鋁

前驅物進行切割，用場發射掃描式電子顯微鏡觀察剖面形貌，測試結果見圖4。

【0081】 前驅物剖面圖孔隙率方法測試與實施例1相同，結果見表1

【0082】 18650圓柱型電池的製作過程與實施例1相同，並在相同的測試條件下測試電性能。結果見表1，圖5和圖6。

【0083】 比較例3

【0084】 參考比較例1中步驟S1-S4可得到D50=14.837，孔隙率為2.12，具有常規密實形貌的 $\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 鎳鈷鋁前驅物。

【0085】 步驟S5，用步驟S4得到的鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽、添加劑均勻混合，步驟S5中所用鋰鹽為氫氧化鋰，所用添加劑為 B_2O_3 ， $(\text{Ni} + \text{CO} + \text{Al}) : \text{Li}$ 的莫耳比為1.03:1， B_2O_3 與前驅物和鋰鹽總質量和的質量比為0.15%。在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為720°C，煅燒時間為10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到一次燒結基體。得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為1:1.5，去離子水溫度為25°C，離心，烘乾，得到烘乾基體。得到的烘乾基體與包覆材料氧化鋯均勻混合，氧化鋯與烘乾基體的質量比為0.1%。之後在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為600°C，煅燒時間8h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.875}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.035}\text{B}_{0.0015}\text{O}_2 @ \text{ZrO}_2$ 的正極材料。

【0086】 前驅物剖面圖孔隙率方法測試與實施例1相同，結果見表1。

【0087】 18650圓柱型電池的製作過程與實施例1相同，並在相同的測試條件下測試電性能。結果見表1，圖5和圖6。

【0088】 比較例4

【0089】 參考比較例2中步驟S1-S4可得到D50=15.167，孔隙率為3.34，具有常規密實形貌的 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 鎳鈷鋁前驅物。

【0090】 步驟S5，用步驟S4得到的鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽、添加劑均勻混合，步驟S5中所用鋰鹽為氫氧化鋰，所用添加劑為 B_2O_3 ， $(\text{Ni} + \text{CO} + \text{Al}) : \text{Li}$ 的莫耳比為1.03:1， B_2O_3 與前驅物和鋰鹽總質量和的質量比為0.1%。在氧氣氣氛爐中

煅燒，煅燒溫度為700℃，煅燒時間為10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到一次燒結基體。得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為1:1.5，去離子水溫度為25℃，離心，烘乾，得到烘乾基體。硼酸與烘乾基體的質量比為0.05%。之後在氧氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為350℃，煅燒時間5h，氣氛爐中的氧含量為80%~95%，得到 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.001}\text{O}_2@ \text{Li}_3\text{BO}_3$ 正極材料。

【0091】前驅物剖面圖孔隙率方法測試與實施例1相同，結果見表1。

【0092】18650圓柱型電池的製作過程與實施例1相同，並在相同的測試條件下測試電性能。結果見表1，圖5和圖6。

【0093】[表1] 實施例1、2、3、4和比較例1、2、3、4製備的前驅物孔隙率、正極材料放電容量、DCR性能對比圖。

		實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4
前驅物孔隙率值		8.348	9.465	10.365	8.749	2.12	1.95	3.556	4.214
0.2C 放電克容量（mAh/g）		195.18	201.13	197.84	205.98	189.96	195.43	191.43	196.87
首效		86.16	85.31	87.13	88.47	84.97	83.85	85.33	85.96
循環保持率@1000 周（%）		85.65	83.76	86.89	87.5	77.43	70.65	79.81	82.75
DCR 性能測試 （mΩ）	50%SOC@25℃	46.36	42.58	39.75	32.8	58.92	54.31	53.8	49.34
	20%SOC@25℃	47.65	43.43	41.15	34.87	60.27	56.48	56.38	52.46
倍率放電容量 （mAh/g）	1C	186.4	190.8	188.7	194.5	179.8	184.1	181.1	186.7
	2C	183.7	187.2	185.9	191.6	177.2	180.2	177.8	183
	3C	180.5	184.5	183.3	188.2	170.81	172.13	170.23	176.43
倍率放電容量 保持率（%）	2C/1C	98.5	98.11	98.5	98.5	98.5	97.88	98.1	98
	3C/1C	96.83	96.69	97	96.7	95.1	93.8	94	94.5

【0094】實驗數據分為兩組實施例1、比較例1；實施例2、比較例2，從實驗數據結果可以看出，對前驅物共沉澱反應過程進行嚴格分階段控制反應中PH值，轉速，以及溶液的流量，可得到多層環形孔洞的前驅物，比較例中對反應階段不調整或不按本方法調整都不能得到該形貌的前驅物。該形貌對孔隙率指標影響較大。相同鎳鈷鋁比例的正極材料，孔隙率值相對大的，初始放電克容量高。正極材料繼承了前驅物內部空間結構，能夠使更多的電解液滲入，提供更多的鋰離子擴散通道，加快鋰離子嵌入和脫出速率，因此實施例1、2比比較

例1、2具有較高的初始放電比容量，較低的內阻。再對比這兩組數據實施例3、比較例3；實施例4、比較例4，可以看出，摻雜、包覆不同的元素對正極材料的電性能有所改善，但仍不能改善從前驅物結構本身所繼承的優勢。

【0095】從實驗數據結果還可以看出，相同鎳鈷鋁比例正極材料，孔隙率值相對大的，循環性能較優，正極從前驅物繼承了一次顆粒之間的多孔隙結構，前驅物鋰化燒結後，一次顆粒之間具有較多空隙，二燒包覆的元素也可以滲入到一次顆粒表面，對正極材料進行保護，改善電解液對正極材料所引起的副反應。眾所周知形態變化對富鎳 NCA 正極的循環穩定性有深遠的影響，由於充電結束附近的相變，正極會發生晶格收縮。一次顆粒之間適當的空隙使相變產生的內部應變均勻分佈，並安全地消散應變力，從而改善循環性能。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物，其特徵在於，所述鎳鈷鋁前驅物的化學式為 $\text{Ni}_M\text{Co}_N\text{Al}_{1-M-N}(\text{OH})_2$ ， $0.8 \leq M \leq 0.97$ 、 $0.02 \leq N \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq 1-M-N \leq 0.055$ ，其中D50為8-20 μm ，且所述鎳鈷鋁前驅物的二次球顆粒結構中有多層環形孔洞，單個二次球顆粒或多個二次球顆粒剖面均值的孔隙率值為6-14%；

所述多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物的製備方法包括以下步驟：

步驟 S1，稱取硫酸鎳、硫酸鈷粉末溶於純水，配置鎳鈷混合鹽溶液；

步驟 S2，稱取鋁鹽，加入到氫氧化鈉溶液中，配置鹼鋁溶液；

步驟 S3，將步驟 S1 所述鎳鈷混合鹽溶液、步驟 S2 所述鹼鋁溶液、絡合劑同時泵入反應釜中，分階段進行共沉澱反應；及

步驟 S4，反應結束後，將反應所得物料進行固液分離、洗滌、烘乾、混勻、篩分、除磁工序，得到鎳鈷鋁前驅物；

在步驟 S3 中分四個階段進行所述共沉澱反應：第一階段成核到生長至 D_{150} ，目標值的 $25\% \leq D_{150} < \text{目標值的 } 40\%$ ；第二階段反應釜內二次球顆粒生長至 D_{250} ，目標值的 $40\% \leq D_{250} < \text{目標值的 } 60\%$ ；第三階段反應釜內二次球顆粒生長至 D_{350} ，目標值的 $60\% \leq D_{350} < \text{目標值的 } 90\%$ ；第四階段反應釜內二次球顆粒生長至目標值，立即停止生長反應。

【請求項2】 一種如請求項1所述之多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物的製備方法，其包括以下步驟：

步驟 S1，稱取硫酸鎳、硫酸鈷粉末溶於純水，配置鎳鈷混合鹽溶液；

步驟 S2，稱取鋁鹽，加入到氫氧化鈉溶液中，配置鹼鋁溶液；

步驟 S3，將步驟 S1 所述鎳鈷混合鹽溶液、步驟 S2 所述鹼鋁溶液、絡合劑同時泵入反應釜中，分階段進行共沉澱反應；及

步驟 S4，反應結束後，將反應所得物料進行固液分離、洗滌、烘乾、混勻、

篩分、除磁工序，得到鎳鈷鋁前驅物；

在步驟S3中分四個階段進行所述共沉澱反應：第一階段成核到生長至D₁₅₀，目標值的25%≤D₁₅₀<目標值的40%；第二階段反應釜內二次球顆粒生長至D₂₅₀，目標值的40%≤D₂₅₀<目標值的60%；第三階段反應釜內二次球顆粒生長至D₃₅₀，目標值的60%≤D₃₅₀<目標值的90%；第四階段反應釜內二次球顆粒生長至目標值，立即停止生長反應。

【請求項3】 如請求項2所述之多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物的製備方法，其中，步驟S1中所述鎳鈷混合鹽溶液總金屬離子濃度是1.0-2.0mol/L。

【請求項4】 如請求項2所述之多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物的製備方法，其中，步驟S2中所述鋁鹽為偏鋁酸鈉；所述鹼鋁溶液中Al³⁺濃度為0.1-0.5mol/L；所述氫氧化鈉溶液的莫耳濃度為5-10mol/L。

【請求項5】 如請求項2所述之多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物的製備方法，其中，步驟S3中所述絡合劑濃度為10-15mol/L，所述絡合劑為乙二胺四乙酸(EDTA)、氨水、碳酸銨、碳酸氫銨中的至少一種。

【請求項6】 如請求項2所述之多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物的製備方法，其中，每階段中所述鎳鈷混合鹽溶液的流量為1-3.5L/h，所述鹼鋁溶液的流量為1-2L/h，所述絡合劑的流量為0.5-1.5L/h，pH控制在10-12，每階段的反應溫度控制在55-70℃，每階段的攪拌速度為500-1000rpm。

【請求項7】 如請求項2所述之多層環形孔洞鎳鈷鋁前驅物的製備方法，其中，在步驟S4中，所述洗滌具體為：將所述反應所得物料先用鹼液洗滌，再用25-80℃去離子水洗滌，洗滌後洗滌水的電阻率小於0.02cm/μs；所述鹼液為碳酸鈉溶液、氫氧化鈉溶液中的至少一種，且所述鹼液莫耳濃度為4.0-5.0mol/L。

【請求項8】 一種鋰離子電池正極材料的製備方法，其特徵在於，採用如請求項2所述之製備方法得到鎳鈷鋁前驅物，然後將得到的所述鎳鈷鋁前驅物與鋰源、添加劑均勻混合，一次燒結、破碎、粉碎、水洗烘乾、包覆、二次燒結

過篩得到正極材料。

【請求項9】 如請求項8所述之鋰離子電池正極材料的製備方法，其中，所述鋰源為氫氧化鋰、硝酸鋰、氯化鋰中的至少一種，所述添加劑為Zr、Sr、Ti、W、Mg、Y、La、B、F元素中的一種或多種，包覆時所使用的包覆劑為含有D元素的氧化物、含有D元素的鋰化合物中的一種或多種，所述D元素為Co、Li、B、W、Ti、Ce、Zr中一種或多種；Ni+CO+Al：Li的莫耳比為1:1.01-1.05，所用添加劑與鎳鈷鋁前驅物和鋰鹽的質量和的質量比為0.1%-2%；一次燒結時，在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為650-800°C，煅燒時間為10-15h，氣氛爐中的氧含量為85%~95%，得到一次燒結基體；將得到的一次燒結基體粉碎，並用去離子水洗滌，其中一次燒結基體與水的質量比為1:1-3，去離子水溫度為20-30°C，離心，烘乾，得到烘乾基體；得到的烘乾基體、與包覆劑均勻混合，其中包覆劑與烘乾基體的質量比為0.01-5%；

之後二次燒結，在氧氣氣氛爐中煅燒，煅燒溫度為500-700°C，煅燒時間6-10h，氣氛爐中的氧含量為90%~95%，得到所述正極材料。

【請求項10】 一種鋰離子電池正極材料，其特徵在於，採用如請求項8或9所述之製備方法製備得到。

【發明圖式】

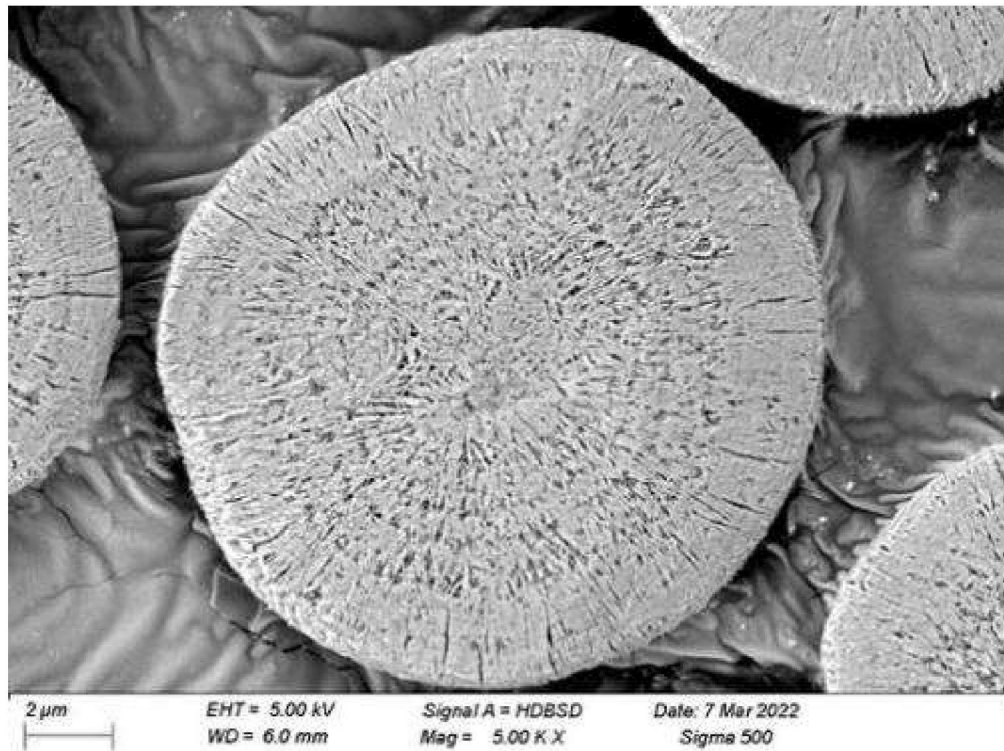


圖1

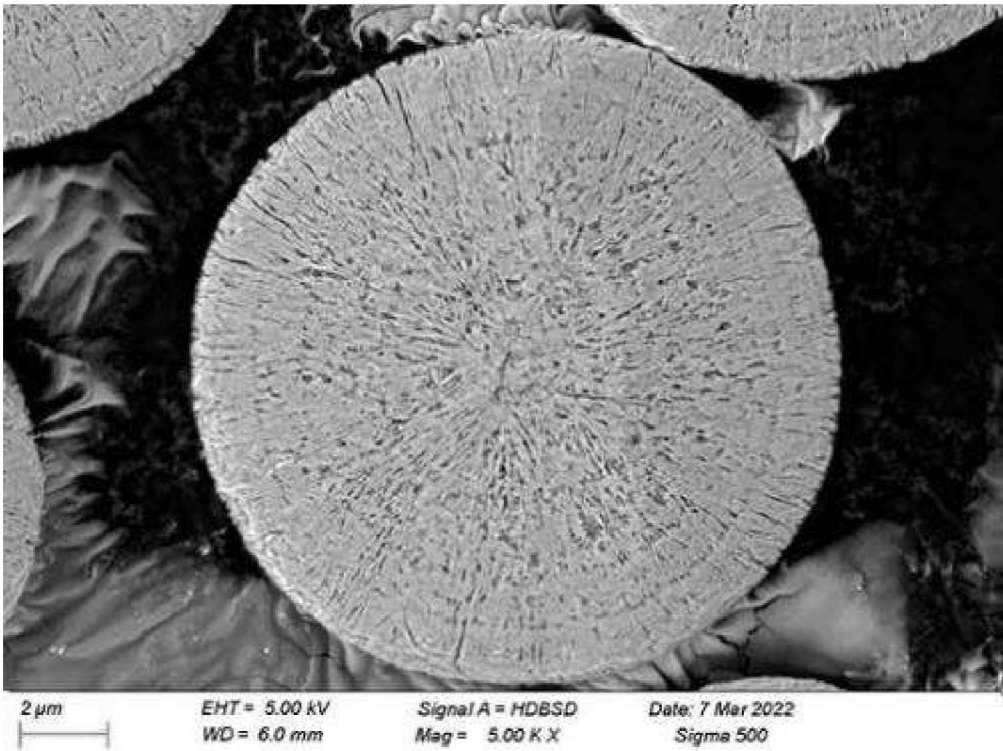


圖2

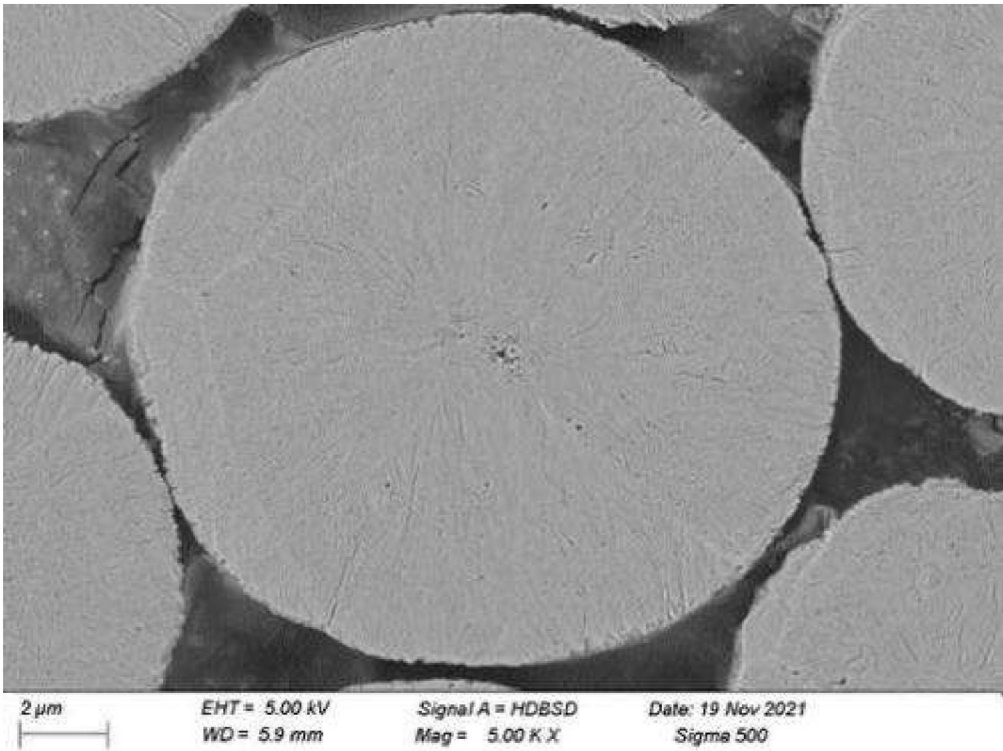


圖3

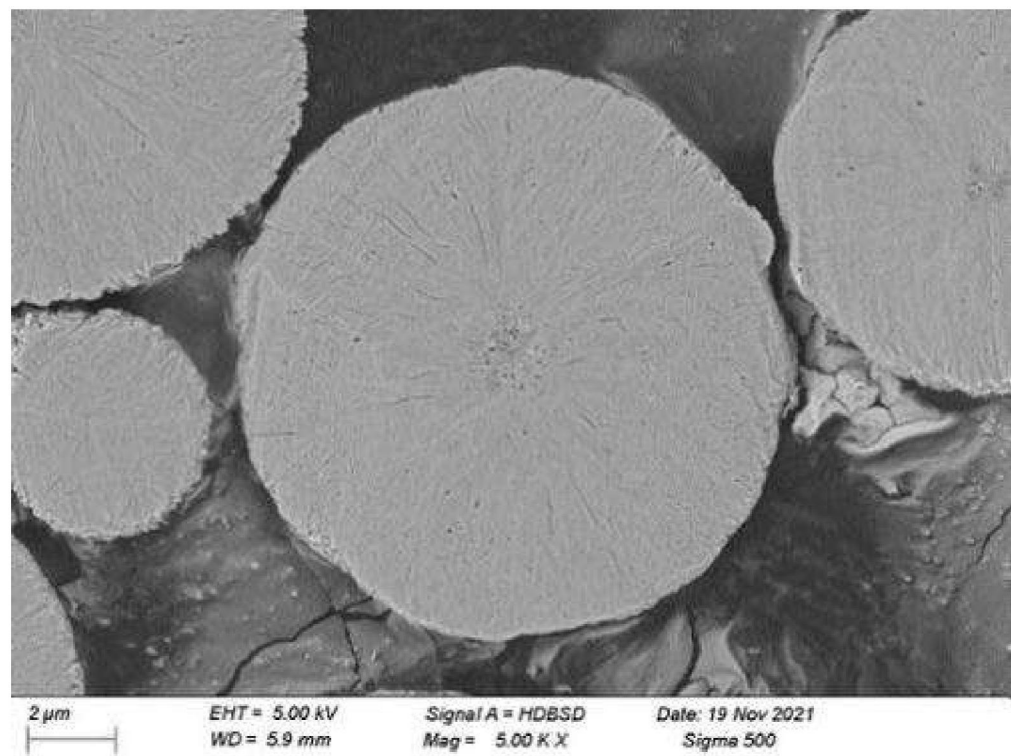


圖4

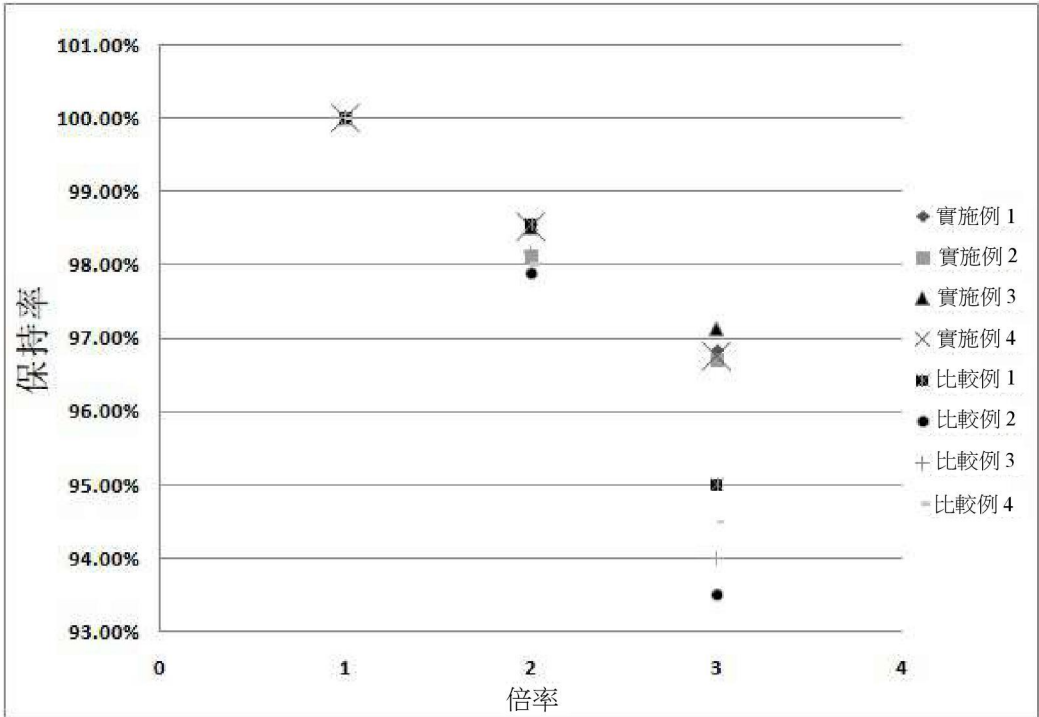


圖5

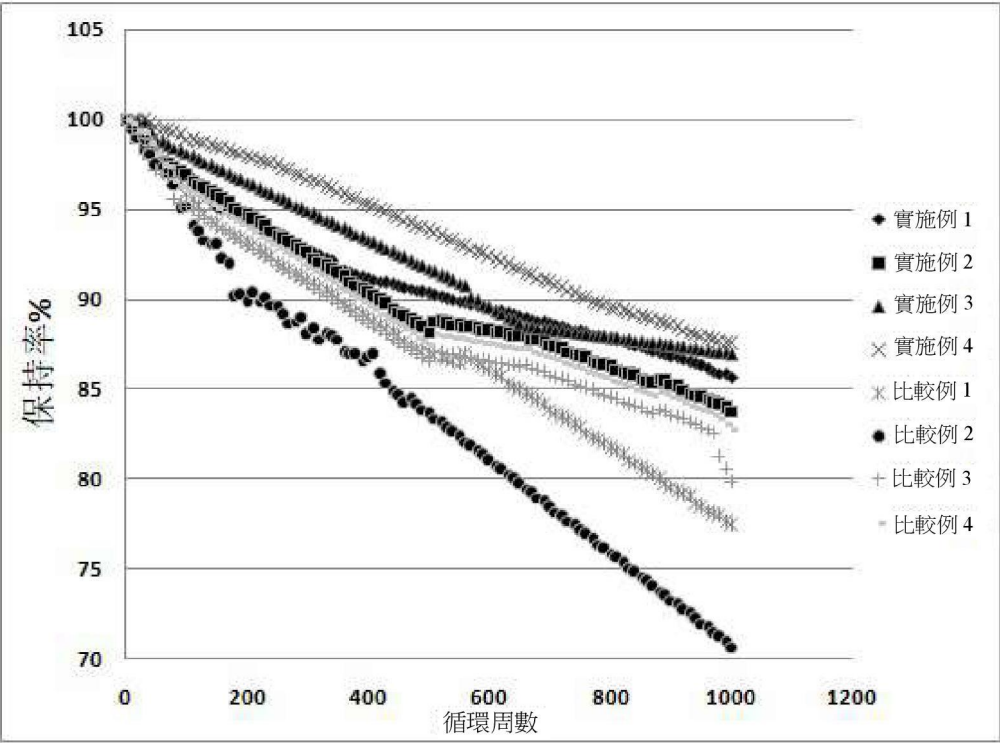


圖6