(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114728808 A
(43)申请公布日 2022.07.08

(21)申请号 202080064085.3
(22)申请日 2020.09.11
(30)优先权数据
62/899,677 2019.09.12 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/050485 2020.09.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/050935 EN 2021.03.18
(71)申请人 特斯拉公司
地址 美国得克萨斯州
(72)发明人 邹锋 刘洋
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 张维
(51)Int.Cl.
C01G 53/00(2006.01)

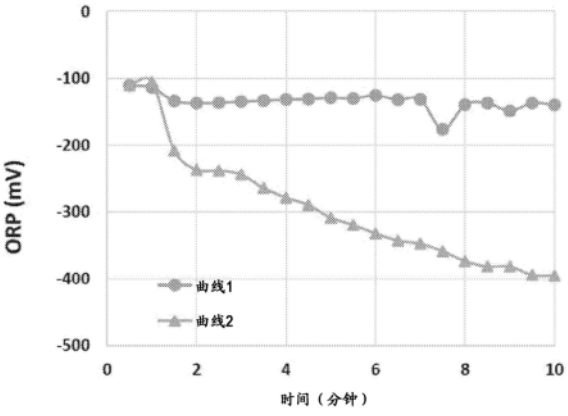
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

生产用于可再充电锂电池的阴极材料的方法

(57)摘要

本发明提供一种生产用于可充电锂电池的高容量阴极材料的方法。生产锂混合金属氧化物阴极材料的传统方法通常会产生大量流出物，这些流出物必须在排放前进行处理。本方法以混合金属为原材料进行湿化学反应，以制备高品质的前体，所述高品质的前体在锂化后可以用于制备高品质的阴极材料。作为关键特征，在前体制备方法中，用于湿化学反应的大部分水溶液被循环回反应器，使得整个过程在阴极前体材料的生产过程中产生很少或没有流出物。



CN 114728808 A

1.一种生产阴极活性材料的方法,所述方法包括:

提供pH大于7的水溶液;

将第一金属加入到所述水溶液,以形成反应溶液,其中所述第一金属选自由镍、锰、钴、铝、镁及它们的组合组成的组;

形成产物溶液,包括将氧化剂和第二金属加入到所述反应溶液的步骤,其中所述第二金属选自如下组中的至少两种元素,所述组由镍、锰、钴、铝、镁、锆、钇、钛、钒、钼及它们的组合组成,其中所述产物溶液包括阴极活性材料前体,并且其中所述阴极活性材料前体产物包括所述第一金属和所述第二金属,其中所述第一金属和所述第二金属不相同;

将所述阴极活性材料前体从所述产物溶液的至少部分中分离,并从而形成滤液溶液。

2.根据权利要求1所述的方法,还包括将混合金属氢氧化物加入到所述水溶液。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述水溶液具有约7.5至约13的pH。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述水溶液还包括选自由硫酸、硝酸、乙酸或它们的组合组成的组的酸。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所述水溶液还包括选自如下组中的碱性材料,所述组由氢氧化锂、氧化锂、氢氧化钠、氧化钠、氢氧化钾、氧化钾和氨组成。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述水溶液还包括导电盐。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述导电盐选自由硫酸盐、乙酸盐、硝酸盐、氯盐及它们的组合组成的组。

8.根据权利要求6所述的方法,其中所述导电盐包括选自如下组的阳离子,所述组由钠、锂、钾、铵及它们的组合组成。

9.根据权利要求1所述的方法,其中所述水溶液还包括附加的阴离子。

10.根据权利要求9所述的方法,其中所述附加的阴离子选自由硼酸根、溴离子、碘离子、氯离子、硫酸根、甲酸根、乙酸根及它们的组合组成的组。

11.根据权利要求1所述的方法,其中所述水溶液包括阳离子。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述阳离子选自由钠、钾、锂及它们的组合组成的组。

13.根据权利要求1所述的方法,其中所述水溶液还包括络合剂。

14.根据权利要求13所述的方法,其中所述络合剂包括氨和铵。

15.根据权利要求1所述的方法,其中形成所述产物溶液还包括搅拌所述反应溶液。

16.根据权利要求1所述的方法,其中所述产物溶液是在基本稳态条件下连续形成的。

17.根据权利要求1所述的方法,其中形成所述产物溶液还包括将阴极活性材料前体颗粒加入到所述反应溶液。

18.根据权利要求1所述的方法,还包括将所述滤液溶液与所述产物溶液重组。

19.根据权利要求18所述的方法,其中所述滤液溶液的液体的至少90%与所述产物溶液重组。

20.根据权利要求18所述的方法,其中所述滤液溶液直接与所述产物溶液重组。

21.根据权利要求1所述的方法,其中所述氧化剂选自由氧、硝酸及它们的组合组成的组。

22.根据权利要求1所述的方法,还包括将包括所述第一金属和所述第二金属的未反应

的金属从所述滤液溶液中分离，以及利用酸处理所述未反应的金属。

23.根据权利要求22所述的方法，其中所述酸选自由硝酸、氨、铵及它们的组合组成的组。

24.根据权利要求22所述的方法，还包括对所述未反应的金属的附加处理，其中所述附加处理选自由研磨、洗涤及它们的组合组成的组。

25.根据权利要求1所述的方法，其中所述阴极活性材料前体包括具有在每个颗粒中基本上均匀的金属元素分布的前体颗粒。

26.根据权利要求1所述的方法，其中所述阴极活性材料前体包括具有在每个颗粒中基本上不均匀的金属元素分布的前体颗粒。

27.根据权利要求26所述的方法，其中在每个颗粒中基本上不均匀的金属元素分布选自由梯度分布、分层分布及它们的组合组成的组。

28.根据权利要求1所述的方法，还包括：

形成最终混合物，所述最终混合物包括所述分离的阴极活性材料前体和含锂化合物；以及

煅烧所述最终混合物，从而形成包括阴极活性材料的经煅烧的最终混合物。

29.根据权利要求28所述的方法，其中所述最终混合物还包括掺杂物。

30.根据权利要求28所述的方法，其中所述含锂化合物选自由氢氧化锂、碳酸锂及它们的组合组成的组。

31.根据权利要求28所述的方法，其中所述煅烧在约600℃至约1100℃的温度下执行。

32.根据权利要求28所述的方法，还包括对所述阴极活性材料的处理，其中所述处理选自从由洗涤、涂覆及它们的组合组成的组。

33.一种形成能量存储装置的方法，包括：

形成阴极，其中阴极形成包括在集电器上沉积根据权利要求28所述的阴极活性材料；以及

将所述阴极、阳极和分离件插入壳体内，其中所述分离件位于所述阳极与所述阴极之间。

34.一种锂混合金属氧化物产物，用作针对锂离子二次电池的阴极活性材料，所述混合金属氧化物产物根据权利要求1至33中的任一项所述的方法制备。

35.一种二次锂电池，包括作为阴极材料的锂金属氧化物，其中所述阴极材料是根据权利要求1至33中的任一项的方法制备的混合金属氧化物产物。

生产用于可再充电锂电池的阴极材料的方法

[0001] 通过引用并入任何优先权申请

[0002] 本申请要求申请号为62/899677、申请日为2019年9月12日的美国临时申请的优先权，其全部内容出于所有目的通过引入合并于此。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种制备用于可再充电锂(Li)电池的阴极材料的方法以及通过该方法制备的阴极材料。特别地，与现有工业方法相比，所提供的方法涉及这种阴极材料的相对无流出物的生产。

背景技术

[0004] 可再充电的锂离子电池已经在多个不同类型的装置中用作能量存储组件。这些装置包括移动电话、便携式计算机、无线电动工具、混合和纯电动汽车等。近年来，对高输出锂离子电池的需求显著增加，尤其是随着电动汽车市场的快速增长。锂离子电池中的主要组件包括阳极、阴极和电解质。在其充电和放电循环期间，锂离子通过电解质在阳极活性材料和阴极活性材料之间穿梭。由于其有限的比容量以及生产和原材料的高成本，阴极活性材料通常是锂离子电池中最昂贵的组件。因此，选择阴极活性材料是改善锂离子电池性能和降低成本的重要步骤。

[0005] 目前，主要含有镍、钴、锰和/或铝以及其他必要掺杂物的锂混合金属氧化物是用于生产具有高性能的阴极活性材料的主要组件。这种材料的需求和生产持续显著增加。

[0006] 生产诸如锂混合金属氧化物的这些高性能阴极材料的现有工业方法包括两个主要步骤。第一步是前体生产步骤，第二步是锂化步骤。前体步骤从使用混合金属硫酸盐开始，其溶解在水中，以形成水溶液。然而，这些方法可能释放不希望的流出物。

发明内容

[0007] 如下文所述，本发明的方法至少部分或完全提供了上文所述的优点及其固有的其他目的和目标。

[0008] 本发明的一个实施例是生产用于诸如锂离子电池的电池的阴极材料的方法，该方法将减少来自目前已知的用于制备锂混合金属氧化物的方法的有毒或危险的流出物的量。因此，期望提供具有很少或没有流出物产生的合适方法。在一个实施例中，该方法提供了一种系统，其中基本上来自反应的全部液体部分被或可以被完全再循环到反应系统，而没有任何显著的处理。另外，在最终的高温处理/煅烧过程中，该方法可能需要很少或不需要蒸发水和/或分解有机物或硝酸盐。

[0009] 一个实施例是制备阴极活性材料的方法。该方法包括提供pH大于7的水溶液；将第一金属加入到水溶液，以形成反应溶液，其中第一金属选自由镍、锰、钴、铝、镁及它们的组合组成的组；形成产物溶液，形成产物溶液包括将氧化剂和第二金属加入到反应溶液的步骤，其中第二金属选自如下组中的至少两种元素，该组由镍、锰、钴、铝、镁、锆、钇、钛、钒、钼

及它们的组合组成，其中产物溶液包括阴极活性材料前体，并且其中阴极活性材料前体产物包括第一金属和第二金属，其中第一金属和第二金属不相同；将阴极活性材料前体从产物溶液的至少一部分分离，从而形成滤液溶液。

[0010] 另一个实施例提供了生产作为用于可再充电锂电池的阴极活性材料的锂混合金属氧化物的化学方法。该方法包括两个主要步骤，即，用于制造前体的湿化学方法和用于制造最终阴极材料的被称为“锂化”的固态反应。

[0011] 本发明的一个实施例提供了使用前体制备步骤和锂化步骤这两个主要步骤来制备作为用于在锂离子电池的生产中使用的阴极活性材料的锂混合金属氧化物的方法，其中：

[0012] A)在前体制备步骤中，将呈其金属形式的所选择的金属添加到搅拌的反应系统中，反应系统含有固体金属颗粒和混合金属氢氧化物颗粒在水溶液中的混合物，连同选择的一种或多种氧化剂和选择的金属硝酸盐以及硝酸，其也引入到反应器中，以在碱性条件下实现金属颗粒的氧化，其中总氧化反应通过以下方程式表示：

[0013] $xMe+yMe'(NO_3)_n+zHNO_3+(0.25xm-2yn-2z)O_2+(0.5xm+2yn+z)H_2O\rightarrow Me_xMe'_y(OH)_{(xmyn)}+(yn+z)NH_3$

[0014] 其中Me表示选自镍、锰、钴、铝和镁组成的组的金属形式的至少一种金属；Me'表示选自镍、锰、钴、铝、镁、锆、钇、钛、钒和钼组成的组的离子形式的至少一种金属；$Me_xMe'_y(OH)_{(xm+yn)}$表示前体产物；x和y分别是金属Me和Me′的摩尔分数，m是前体产物中混合金属Me的摩尔加权平均化合价，n是反应物中离子形式的混合金属Me'的摩尔加权平均化合价，z是引入反应系统中的HNO_3的摩尔分数；$xm\geq 8yn+8z$，$x+y=1$，$1\geq x>0$，$y\geq 0$，$z\geq 0$，并且其中从该反应器中取出来自该氧化反应的所得浆料，从该浆料中去除未反应的金属原材料并且在使用或不使用硝酸和/或硝酸与氨/铵的组合的再活化处理的情况下再循环到该反应系统中，并且之后进行固液分离，其中将所收集的固体材料用作前体产物并且将该液体材料不经任何处理直接再循环到该反应系统中；

[0015] B)锂化步骤，其中将收集的前体产物与含锂化合物和可选的其他掺杂物混合，以产生最终混合物，随后通过煅烧该最终混合物，以获得阴极活性材料。

[0016] 在一个实施例中，将主要呈金属形式的原材料引入反应系统中。反应系统通常包括至少一个搅拌混合罐和反应器，其可以设置有磁性分离装置，以除去和再循环未反应的原材料。为了在反应期间保持原材料活性，可以在再循环未反应的原材料之前提供再活化步骤。将诸如氧气和/或硝酸盐的氧化剂引入到反应系统中，以实现金属的氧化。在反应后进行固液分离操作。液体部分可以再循环到反应系统，而固体部分作为前体材料收集。可以制备具有与所述滤液基本上相同或相似组分的人工溶液，并用于反应的启动，直到从过滤系统产生合适的滤液，然后再循环到反应系统。

[0017] 在锂化阶段，最终的阴极活性材料通过以下方式获得：将上文制备的前体材料与含锂化合物和可选的其他掺杂物混合，然后进行煅烧处理，然后，如果需要，进行附加的表面处理。

[0018] 因此，本发明的实施例提供用于制备锂混合金属氧化物的系统和方法，同时具有很少或没有流出物产生。也就是说，该系统可以允许来自反应的基本上全部液体部分，完全再循环到反应系统，而无需任何处理。

[0019] 在附加的特征中，如下文将描述的，本发明的方法可以在分批过程中进行，但也可以在基本上连续的过程中进行。

[0020] 在另一个实施例中，本发明还提供阴极材料前体产物，其中生产合适的阴极材料前体，并且其中以本文中所述的方式，这些前体在单阶段反应系统中以稳定、连续的过程生产。该实施例还包括通过本文中所述的方法生产的关于本发明的最终阴极活性材料和由其生产的阴极。

[0021] 在第三方面，本发明还提供了一种电池，其中该电池的阴极通过上文关于本发明的实施例所述的化学方法生产。

附图说明

[0022] 现在将通过使用以下非限制性示例并参考附图来展示实施例，在附图中：

[0023] 图1是从在反应系统中以硝酸根和乙酸根作为阴离子的示例1收集的样品的SEM图像；

[0024] 图2是从在反应系统中仅以硝酸盐作为阴离子的示例2收集的样品的SEM图像；

[0025] 图3是作为示例3的结果的氧化还原电位(ORP)随时间变化的图。该曲线图示出了在将金属粉末引入到滤液中之后随时间变化的氧化还原电位(ORP)，其中曲线1针对非活性金属粉末，曲线2针对与曲线1中相同的金属粉末，但是使用硝酸铵进行再活化处理。

[0026] 然而，应当清楚地理解，示例和附图仅用于说明性目的，而不一定限制本发明的范围。

具体实施方式

[0027] 实施例涉及一种用于生产能量存储装置的阴极材料的方法，且具体涉及一种锂离子电池，其中所述方法改善和/或解决通常与制造锂金属氧化物相关联的流出物问题。因此，所描述的方法产生很少或不产生流出物，并且其中来自反应的基本上全部液体部分可以完全再循环回到反应系统中而无需任何显著处理。这样的系统是进一步有利的，因为在最终的高温处理/煅烧过程中很少或不需要蒸发水和/或分解有机物或硝酸盐。

[0028] 众所周知，金属氧化物或氢氧化物可以通过腐蚀过程形成，例如在水溶液中或在潮湿条件下的金属氧化。该原理可以用于第一步以从纯金属生产前体材料，其中金属腐蚀/氧化反应和共沉淀反应在同一反应器内同时发生。总反应显示为以下方程式：

[0029] $xMe+yMe'(NO_3)_n+zHNO_3+(0.25xm-2yn-2z)O_2+(0.5xm+2yn+z)H_2O\rightarrow Me_xMe'_y(OH)_{(xm+yn)}+(yn+z)NH_3$

[0030] 其中Me表示选自镍、锰、钴、铝和镁组成的组的至少一种金属，优选为金属形式；Me'表示从镍、锰、钴、铝、镁、锆、钇、钛、钒和钼组成的组中选择的至少一种金属，优选为其离子形式；$Me_xMe'_y(OH)_{(xm+yn)}$表示前体产物；x和y分别是金属Me和Me'的摩尔分数，其中m是前体产物中混合金属Me的摩尔加权平均化合价，n是反应物中离子形式的混合金属Me'的摩尔加权平均化合价，并且z是引入反应系统中的HNO_3的摩尔分数；并且其中$xm\geq 8yn+8z$，$x+y=1$，$1\geq x>0$，$y\geq 0$，and $z\geq 0$。

[0031] 氧气可以用作氧化剂，因为如果使用，它通常在反应期间不产生任何显著的副产物。氧气可以作为纯氧源和/或例如空气中的氧气的作为包含在其他气体中的氧气提供。

[0032] 可以包括一些金属硝酸盐，以用于不容易与氧反应的元素，或用于在加工操作期间不容易处理的元素，诸如在用于均匀混合的搅拌期间，或在它们的金属形式的磁分离期间。

[0033] 硝酸可以用作另外的氧化剂，以及用于挡板目的，以减缓金属硝酸盐的共沉淀反应。硝酸或其与氨的组合也可以用于再循环原材料的再活化。当使用硝酸盐和硝酸时，氨是唯一的副产物。然而，所产生的氨处于其气态形式并且在操作过程中不会留在反应系统中。因此，在上述用于制备前体的湿化学方法中，在已经发生固体和液体分离之后没有额外的或新的化学品添加到液体中。因此，液体可以直接再循环到反应系统中，达到至少75％，更优选达到至少90％，还更优选达到100％，而对总反应没有任何不利影响。

[0034] 所产生的氨气可以作为有用的化学品或化学前体收集用于诸如以肥料工业为例的其他工业。

[0035] 为了获得具有一致性质的高质量产物，目前描述的反应可以以连续模式操作，其中反应将达到稳态条件。这提供了对所得化学组合物的更好控制。在一种方法中，制备具有与反应系统中的液体相同或相似组成的人工溶液并用于反应的启动，并且使用该人工溶液直到由固体和液体分离操作产生的液体与人工溶液相似。

[0036] 反应浆液的pH可以在7.5至13的范围内，或者作为备选，在8至12的范围内。可以通过加入从硫酸、硝酸或乙酸中选择的酸和/或通过加入从氢氧化锂或氧化物、氢氧化钠或氧化物、氢氧化钾或氧化物和氨中选择的碱性物质来调节溶液的pH。pH调节可以通过向反应混合物中加入诸如硫酸或硝酸的酸，和/或通过加入诸如氢氧化锂或氢氧化钠的碱性物质来进行。应注意的是，较低的pH值可能导致共沉淀产物的低质量，而较高的pH值可能在腐蚀反应期间导致金属钝化。

[0037] 反应温度可以在20℃至反应浆料的沸点的范围内，包括20℃至100℃。

[0038] 保持反应系统可接受的电导率对于控制腐蚀反应也可能是重要的。因此，反应浆液还可以含有溶解的盐以形成用于导电的电解质。盐可以包括具有选自钠、锂、钾和铵的阳离子的的盐，诸如硫酸盐、乙酸盐、硝酸盐、氯盐等。盐可以在液体和固体分离后收集的再循环液体中重复使用。

[0039] 为了制造具有例如高容量的良好性能的最终锂化材料，前体材料可以在每个次级颗粒中具有小初级颗粒，即高BET(布鲁厄－埃米特－特勒，英语Brunauer-Emmett-Teller)表面积。当使用硝酸盐作为氧化剂和/或需要掺杂元素时，硝酸盐通常应存在于反应系统中。因此，包括金属溶解和沉淀的化学反应应该在反应系统中仅以硝酸盐作为阴离子良好地进行。然而，在反应系统中仅有硝酸盐的情况下，前体材料的BET表面积通常极低。为了增加BET表面积，可以将至少一种另外选择的阴离子和/或添加剂施加到反应系统，这可以改变前体颗粒生长的模式。这些另外的阴离子可以选自硼酸根、溴离子、碘离子、氯离子、硫酸根、甲酸根、乙酸根等。考虑到当更多的阴离子和/或添加剂被引入反应系统时，最终产物中的杂质水平可能增大，可以选择在高温锂化过程中可分解的化学品，例如乙酸盐等。

[0040] 铵通常必须作为阳离子存在于反应系统中。然而，为了调节pH和电导率，其他阳离子也可以应用于反应系统。考虑到当更多的阳离子被引入到反应系统中时，最终产物中的杂质水平可能增大，可以选择锂离子作为阳离子，其是最终产物中的主要组分。水溶液可以包括除铵以外的至少一种其他阳离子，例如钠、钾、锂等。可选择锂离子作为最终产物中的

主要组分的阳离子。

[0041] 反应浆液通常还可以含有诸如氨和铵的混合物的溶解的络合剂，其可以与水溶液中的金属离子螯合。这些络合剂或螯合剂的总体功能是控制共沉淀产物的性质和使金属对腐蚀反应具有活性。

[0042] 用于生产阴极材料的方法还可以包括这样的步骤，其中通过例如磁性分离步骤从浆料收集的未反应的金属原材料可以通过例如使用硝酸或其与氨的组合进行研磨和/或洗涤而被再活化。

[0043] 此外，该方法还可以包括在反应开始时和/或在反应期间将具有与前体产物相同或相似组成但具有比前体产物更小粒度的固体颗粒引入反应系统中的步骤。

[0044] 因此，本文中所描述的方法的实施例可以用于生产组成类似的阴极材料前体颗粒，其在每个颗粒内部具有均匀的元素分布，其中在单阶段反应系统中以稳定、连续的方法添加金属。然而，通过在不同的时间或不同的阶段添加不同的金属，该方法也可以应用于生产在每个颗粒内部具有不均匀元素分布的颗粒，例如在多阶段反应系统中阴极材料前体的组成梯度或分层颗粒。在这样的多阶段系统中，每个阶段可以沉积具有用于不同功能的不同成分的材料层。例如，阴极材料颗粒的核心区域可以是富镍的，以获得更高的容量，而表面区域可以是富锰、钴、镁、钨或铝的，以获得与锂离子电池中存在的电解质的稳定界面。

[0045] 因此，本方法的实施例提供了一种系统，其中金属在所有时间以相同的比例连续加入，以产生在每个颗粒中具有均匀元素分布的前体，或者金属随时间以不同的比例连续加入，以产生在每个颗粒中具有不均匀元素分布的前体。

[0046] 然后，通过将前体化合物与含锂化合物混合，并进行煅烧反应，可以最终获得本发明中生产的最终阴极活性材料，如果需要的话，可以可选地随后进行表面处理。此方法通常称为锂化，且此锂化方法通常在600℃与1100℃之间的温度下以固态反应形式进行，这取决于最终材料的化学组成。在锂化反应步骤中，作为该方法的一部分，也可能需要氧化条件。空气、氧气和硝酸盐可以用作氧化剂。

[0047] 在大多数应用中，碳酸锂和具有或不具有结晶水的氢氧化锂可以用作锂源。

[0048] 在锂化之后，在尺寸减小操作中可能需要轻微的压碎/研磨，以使在锂化步骤期间形成的松散团聚体破碎。然后，有时需要或期望可选的表面处理，以用于稳定材料的表面，诸如洗涤以除去额外的氢氧化锂/碳酸盐和其他杂质以及涂层。

[0049] 因此，阴极材料可以在煅烧后进行进一步处理，该进一步处理包括：洗涤以除去额外的锂和其他不必要的杂质，以及涂覆所述阴极材料以使阴极材料在电池生产和/或电池应用期间具有更好的性能。

[0050] 示例

[0051] 示例1

[0052] 根据上述生产方法，制备约2.2L水溶液的水溶液并转移到具有搅拌和加热系统的3升反应容器中。水溶液含有约1.0M浓度的乙酸钠、0.2M浓度的硝酸钠和0.1M浓度的硝酸铵。以约800rpm的搅拌速度搅拌溶液，同时将溶液加热至约60℃的温度。通过加入28％氨溶液和氢氧化钠，将pH调节并控制至约10。将约100克金属镍加入反应容器中。在约30分钟后，将约50克球磨金属氢氧化物粉末作为晶种(seed)加入反应容器中。具有低于1μm的尺寸D50的金属氢氧化物粉末主要含有镍和少量钴和锰。

[0053] 利用蠕动泵将浓度为68％的硝酸连续引入反应容器中，并且每小时将11克金属粉末与90:5:5的Ni:Co:Mn手动引入反应容器中。硝酸的泵送速率为约2.8mL/hr。泵送速率比使所有金属反应所需的理论值低约10％。这是因为在反应过程中利用搅拌装置将氧气吸入反应系统中，并且氧气也作为另一种氧化剂参与反应。

[0054] 每4小时，从反应容器收集约200mL浆料，并对收集的浆料进行磁分离。将来自分离的磁性部分返回到反应容器中。过滤非磁性固体部分，然后用水洗涤。所有滤液与洗涤水一起返回到反应容器中。

[0055] 连续重复上面描述的操作三天。将作为本发明的前体的来自过滤步骤的最终固体部分在约120℃下干燥约5小时或更长。将该固体样品送出用于扫描电子显微镜(SEM)和BET表面积测试。图1示出了在前体颗粒上从上述反应收集的样品的SEM图像。颗粒为具有微细的二次颗粒的平滑的球状。BET表面积为约17m^2/g。

[0056] 示例2(比较)

[0057] 为了比较的目的，进行第二实验，其中反应条件类似于示例1中描述的那些。唯一的显著差异是水溶液仅含有硝酸根作为反应系统中的阴离子，即，约1.2M浓度的硝酸钠和0.1M浓度的硝酸铵。图2示出了从该示例收集的样品的前体颗粒的SEM图像。颗粒具有非常粗糙的次级颗粒。BET表面积仅为3.3m^2/g。这种类型的产物通常被认为不适合作为制备锂金属氧化物阴极材料的前体。

[0058] 示例3(再活化)

[0059] 在磁性分离后取出约300g未反应的湿金属粉末并暴露于空气中三天。在搅拌下将约100g的暴露金属粉末直接引入到3L容器中。该容器含有从该方法的固/液分离步骤收集的约2.5L的滤液。在与引入金属粉末不同的时间测量氧化还原电势(ORP)。通常，低于-300mV水平的ORP表示金属是活性的，测试结果如图3中的曲线1所示。ORP随时间稳定在约-120mV，这表明金属粉末是无活性的。

[0060] 在另一测试中，将约100g的相同的暴露金属粉末引入200mL的0.1M的NH_4NO_3溶液中，通过加入氨将pH调节至约10.5。在搅拌几分钟后，在搅拌下将金属粉末转移到3L容器中。同样，该容器含有从该方法的固/液分离步骤收集的约2.5L的滤液。在与被转移的金属粉末不同的时间测量ORP。测试结果如图3中的曲线2所示。ORP在10分钟内快速降低至-400mV，这表明非活性金属粉末被活化。

[0061] 因此，明显的是，根据本发明，提供一种完全满足前述目标、目的和优点的方法、产品和电池。因此，已经描述了本发明的特定实施例，将理解的是，本领域技术人员可以对其进行替换、修改和变型，并且本说明书意在包含落入所附权利要求范围内的所有这些替换、修改和变型。

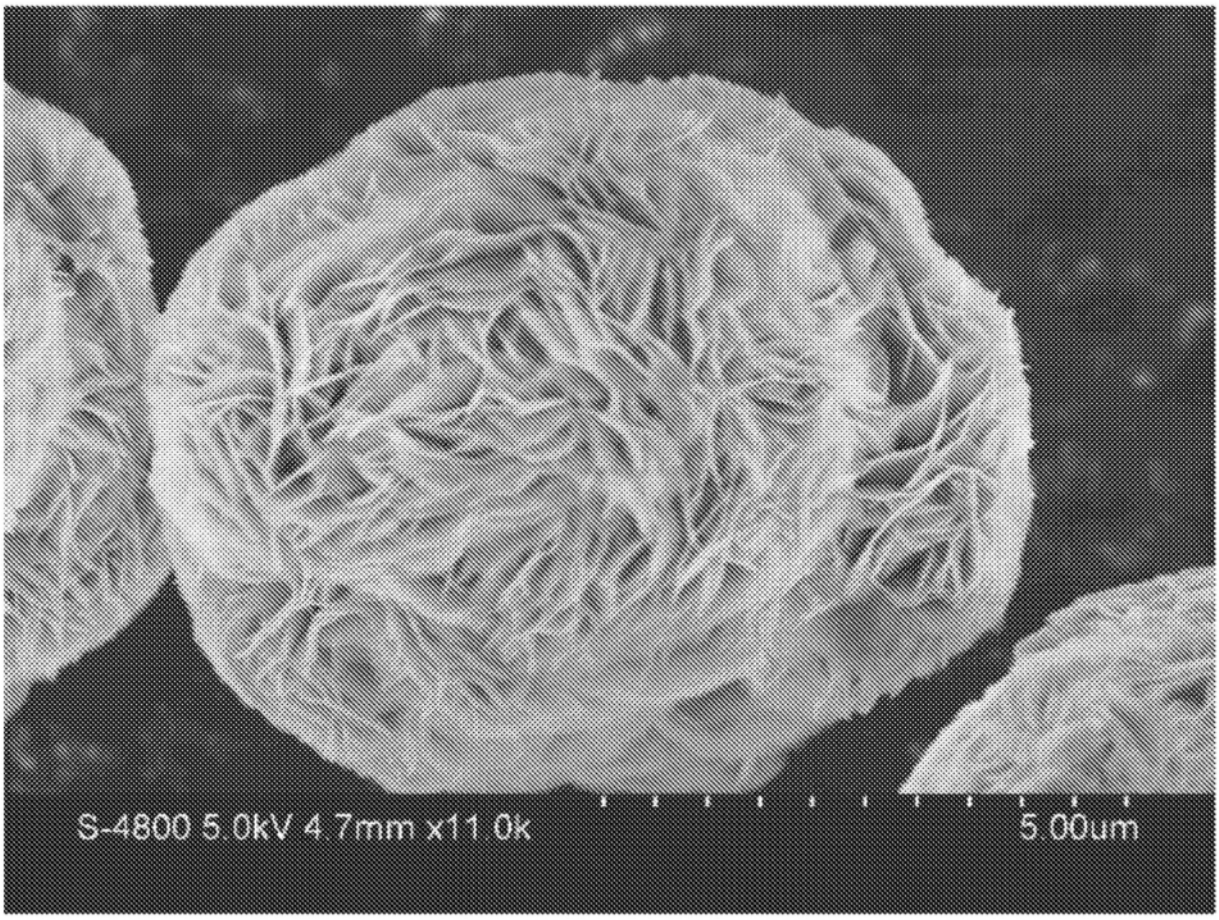


图1

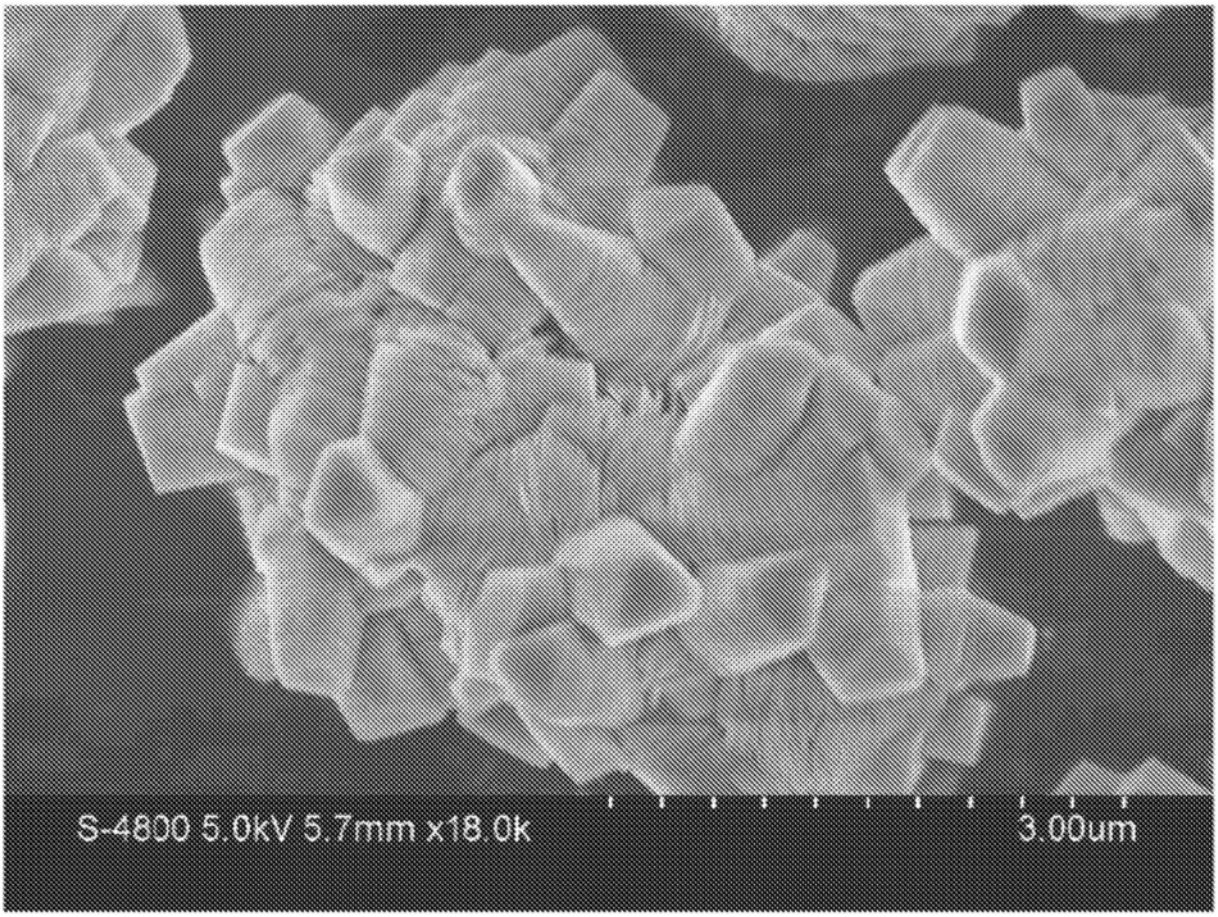


图2

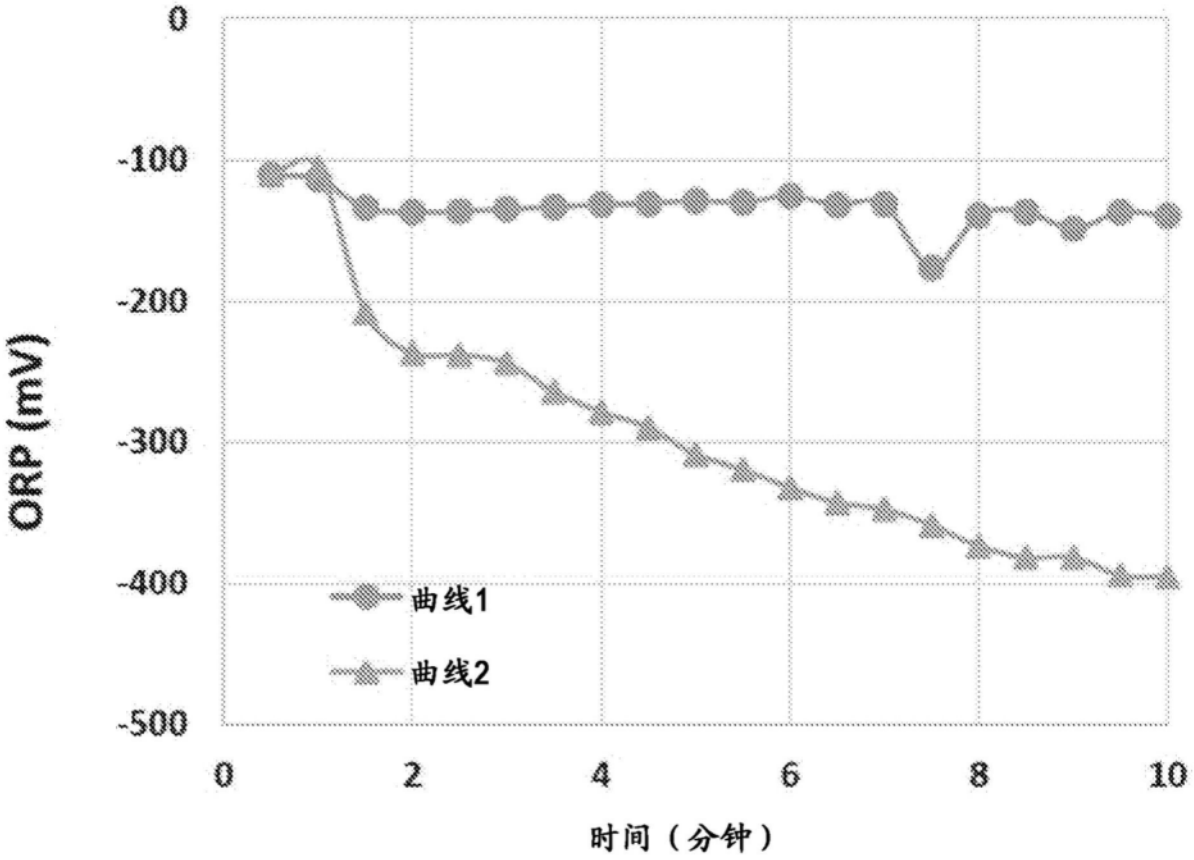


图3