



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109461895 A

(43)申请公布日 2019.03.12

(21)申请号 201810713406.2

(22)申请日 2018.06.29

(71)申请人 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

(72)发明人 侯雪原 宋顺林 张学全 刘亚飞  
陈彦彬 李建忠

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

### (54)发明名称

一种锂离子电池高镍正极材料的制备方法

### (57)摘要

本发明属于锂离子电池材料技术领域,公开了一种改性锂离子电池高镍正极材料的方法。本发明制备方法包括以下步骤:(1)配置盐、碱、络合剂溶液;(2)将盐、碱、络合剂溶液并流加入到反应釜中进行反应;(3)洗涤烘干得到所需前驱体;(4)将前驱体与锂源混合进行一次烧结。(5)用特殊洗涤液洗涤,抽滤后淋洗;(6)包覆返烧。得到锂离子电池高镍正极材料。本发明方法首先将高镍正极材料在特殊洗涤液中洗涤,混合包覆用化合物后再利用氧气中烧结来让材料内部的锂扩散均匀,这种方法能够洗掉材料表面残碱的同时减少内部晶格锂的析出,增加材料内部结构稳定性,从而提高高镍材料的常温和高温循环稳定性。

1. 一种锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 配置浓度为1~3mol/L的盐溶液,将碱配置成浓度为2~15mol/L的碱溶液;将络合剂配置成1~10mol/L的络合剂溶液;

(2) 将盐溶液、碱溶液、络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应,过程保持搅拌转速恒定,通惰性气氛进行保护,同时控制反应pH为11.5~12.5,反应温度为30~65℃,反应体系中络合剂的浓度控制为3~8g/L,当反应完成,停止进液,保持反应液的温度、搅拌转速不变,继续搅拌20~120min,得到氢氧化物前驱体浆料;

(3) 将步骤(2)中的氢氧化物前驱体浆料进行固液分离、洗涤、烘干、筛分后,得到球形氢氧化物前驱体材料 $Ni_xCo_yM_z(OH)_2$ ,其中M为Mn或者Al;

(4) 将氢氧化物前驱体与锂源按照摩尔比为1:(0.95~1.05)进行混合,在中氧气气氛下、温度为700~910℃烧结7~20小时破碎,筛分,制备得到正极材料 $LiNi_xCo_yM_zO_2$ ,其中M为Mn或Al,其中 $0.55 \leq x \leq 0.96$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.25$ ,  $x+y+z=1$ ;

(5) 配置洗涤液;将锂离子正极材料分散在洗涤液中,搅拌、抽滤后,用乙醇混合液进行淋洗,淋洗后烘干,过筛;

(6) 将烘干后的物料过筛,过筛后与含有M'元素的化合物混合、烧结,冷却后过筛,得到表面改性的锂离子电池高镍正极材料,其化学分子式为 $LiNi_xCo_yM_zM'_aO_2$ ,其中M为Mn或Al,  $x+y+z=1$ ,  $0.55 \leq x \leq 0.96$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.25$ ,  $0.0005 \leq a \leq 0.005$ ,  $x+y+z+a=1$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的镍盐为硫酸镍、氯化镍、硝酸镍、乙酸镍中的一种或几种;所述的钴盐为硫酸钴、氯化钴、硝酸钴、乙酸钴中的一种或几种;所述的锰盐为硫酸锰、氯化锰、硝酸锰、乙酸锰中的一种或其中几种;所述的铝盐为硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、乙酸铝中的一种或几种;所述的络合剂为甘氨酸、硫酸铵、氯化铵、氨水、磺基水杨酸、乙二胺四乙酸中的一种或几种;步骤(2)制备方法中,所述惰性气氛为氩气、氮气、氦气中的一种或几种;步骤(4)制备方法中,所述的锂源为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述盐溶液的配制方法为将镍盐、钴盐、锰盐按摩尔比 $x:y:z$ 溶解成浓度为1~3mol/L的混合盐溶液;或将镍盐、钴盐按摩尔比 $x:y$ 溶解成浓度为1~3mol/L的镍钴盐溶液,铝盐与碱按一定比例混合配制成浓度为0.2~0.6mol/L的铝盐溶液,其中,铝盐与碱混合配制铝溶液的铝离子与碱的摩尔比为1:3~1:15。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)所述配置洗涤液为在5~30℃温度下,用水与浓氨水、碳酸氢钠、乙酸钠混合,得到pH=9~11.5的洗涤液。

5. 根据权利要求4所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)所述配置洗涤液为用水与浓氨水配置。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)中洗涤液的配置采用乙醇混合溶液,配置比例为乙醇:水的质量比为(0.2~3):1。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)烘干温度为120~160℃,烘干时间为3~20小时。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,进一步的,

步骤(6)中,混合所用化合物与正极材料的摩尔比为0.0005~0.005:1。

9.根据权利要求1所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(6)中,所述 M' 元素的化合物为Al、Ti、Ca、Mo、Na、P其中一种或几种的盐类、金属卤化物,和有机物的混合物。

10.根据权利要求1所述的锂离子电池用正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(6)中,所述烧结为以3-5°C/min的升温速率升温至200~600°C后恒温烧结6~20h。

## 一种锂离子电池高镍正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,特别涉及一种对高镍正极材料制备方法。

### 背景技术

[0002] 在锂离子电池正极材料之中,层状三元复合正极材料如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (其中 $x+y+z=1, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1$ ),三元层状复合材料是 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ ,和 $\text{LiMnO}_2$ 或 $\text{LiAlO}_2$ 的固溶体,结合了三种材料的优点,同时具备了比容量高,循环性能好,廉价低毒等优点,是未来三元正极材料的发展趋势,其中高镍材料( $x>0.6$ )由于镍含量较高,并且镍是主要的氧化还原反应元素,所以镍含量提高能够有效提高材料的比容量,但是由于材料会更多表现出一些镍酸锂的性能,材料在充放电过程中会表现出容量衰减快、倍率性能差、一次烧结后材料表面残余锂多,从而导致材料在制作电池后与电解液的副反应多,SEI膜厚,从而导致电池内部的锂离子传输阻力大,极化大,导致储存性能不佳、由于产气会导致,安全性差等缺陷,严重阻碍了高镍正极材料的应用。

[0003] 针对目前高镍正极材料表面残余锂高的问题,目前普遍采取水洗的方式对正极材料表面残余锂进行洗涤去除。但是水洗的方式去除表面残余锂的同时水还会浸入材料内部,从而溶解掉材料晶格内部的锂,导致材料表面形成缺锂态,表面缺锂后的正极材料在包覆过程中优于残余锂的减少,表面活性变差,从而降低包覆的效果。材料表面缺锂态还会导致材料内部锂在返烧过程中的扩散,影响材料内部结构稳定性。从而导致材料在循环过程中稳定性变差,材料的包覆效果变差,表面包覆剂不能有效的与材料表面结合。

[0004] 中国国内专利CN104091942A针对水洗溶液做过改进,添加 $\text{LiOH}$ 控制水洗溶液 $\text{pH}$ ,从而抑制内部晶格锂的析出,但是由于锂盐本身成本较高,产业化应用前景一般。同时中国专利CN107732199A专利通过液相包覆蒸干的方法包覆,用包覆剂吸收表面残余碱,但是由于该方法比较复杂,而且蒸干过程中需要惰性气体保护,如果残余碱比较高时会导致材料表面包覆层过厚,从而影响材料性能的发挥。因此针对水洗溶液进行优化是一种简单并且低成本的表面改性方法。通过水洗过程可以将高镍正极材料表面的 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 洗掉,但是水洗过程中会导致材料水洗后内部晶格里面的锂溶解到水溶液中,从而使材料内部结构破坏导致材料循环性能衰减严重。

[0005] 由于存在上述的缺陷和不足,本领域亟需对高镍正极材料的表面改性方法进行进一步的完善和改进,从而解决其在充放电过程中循环性能差的问题。

### 发明内容

[0006] 为解决上述问题,本发明在前驱体制备过程中,通过高碱性环境提高前驱体材料的结构致密性,同时,通过对正极材料烧结后的水洗洗涤液进行改进,达到水洗过程中的碱性环境,抑制材料晶格内部锂的析出,从而仅去除材料表面残留锂。水洗后加入包覆剂,在氧气气氛中加热处理,使包覆剂均匀分布于材料表面,避免高活性正极材料直接与电解液接触,从而达到阻隔层的作用,提高正极材料的循环稳定性能。该方法包覆均匀性好,成本

低廉,适合大规模生产。

[0007] 为实现上述目的,针对高镍材料烧结之后表面残碱量高的问题,本发明提供一种锂离子电池用正极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 配置浓度为 $1\sim 3\text{mol/L}$ 的盐溶液,将碱配置成浓度为 $2\sim 15\text{mol/L}$ 的碱溶液;将络合剂配置成 $1\sim 10\text{mol/L}$ 的络合剂溶液;

(2) 将盐溶液、碱溶液、络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应,过程保持搅拌转速恒定,通惰性气氛进行保护,同时控制反应pH为 $11.5\sim 12.5$ ,反应温度为 $30\sim 65^\circ\text{C}$ ,反应体系中络合剂的浓度控制为 $3\sim 8\text{g/L}$ ,当反应完成,停止进液,保持反应液的温度、搅拌转速不变,继续搅拌 $20\sim 120\text{min}$ ,得到氢氧化物前驱体浆料;

(3) 将步骤(2)中的氢氧化物前驱体浆料进行固液分离、洗涤、烘干、筛分后,得到球形氢氧化物前驱体材料 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ ,其中M为Mn或者Al;

(4) 将氢氧化物前驱体与锂源按照摩尔比为 $1:(0.95\sim 1.05)$ 进行混合,在氧气气氛下、温度为 $700\sim 910^\circ\text{C}$ 烧结 $7\sim 20$ 小时破碎,筛分,制备得到正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ,其中M为Mn或Al,其中 $0.55\leq x\leq 0.96, 0.02\leq y\leq 0.25, 0.01\leq z\leq 0.25, x+y+z=1$ ;

(5) 配置洗涤液;将锂离子正极材料分散在洗涤液中,搅拌、抽滤后,用乙醇混合液进行淋洗,淋洗后烘干,过筛;

(6) 将烘干后的物料过筛,过筛后与含有M'元素的化合物混合、烧结,冷却后过筛,得到表面改性的锂离子电池高镍正极材料,其化学分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{M}'_a\text{O}_2$ ,其中M为Mn或Al, $0.55\leq x\leq 0.96, 0.02\leq y\leq 0.25, 0.01\leq z\leq 0.25, 0.0005\leq a\leq 0.005, x+y+z+a=1$ 。

[0008] 进一步的,步骤(1)所述的镍盐为硫酸镍、氯化镍、硝酸镍、乙酸镍中的一种或几种;所述的钴盐为硫酸钴、氯化钴、硝酸钴、乙酸钴中的一种或几种;所述的锰盐为硫酸锰、氯化锰、硝酸锰、乙酸锰中的一种或其中几种;所述的铝盐为硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、乙酸铝中的一种或几种;所述的络合剂为甘氨酸、硫酸铵、氯化铵、氨水、磺基水杨酸、乙二胺四乙酸中的一种或几种。

[0009] 进一步的,步骤(1)中所述盐溶液的配制方法为将镍盐、钴盐、锰盐按摩尔比 $x:y:z$ 溶解成浓度为 $1\sim 3\text{mol/L}$ 的混合盐溶液;或将镍盐、钴盐按摩尔比 $x:y$ 溶解成浓度为 $1\sim 3\text{mol/L}$ 的镍钴盐溶液,铝盐与碱按一定比例混合配制成浓度为 $0.2\sim 0.6\text{mol/L}$ 的铝盐溶液,其中,铝盐与碱混合配制铝溶液的铝离子与碱的摩尔比为 $1:3\sim 1:15$ 。

[0010] 进一步的,步骤(2)制备方法中,所述惰性气氛为氩气、氮气、氦气中的一种或几种。

[0011] 进一步的,步骤(4)制备方法中,所述的锂源为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂中的一种或几种。

[0012] 进一步的,步骤(5)所述配置洗涤液为在 $5\sim 30^\circ\text{C}$ 温度下,用水与浓氨水、碳酸氢钠、乙酸钠混合,得到pH= $9\sim 11.5$ 的洗涤液。

[0013] 进一步优选的,步骤(5)所述配置洗涤液为用水与浓氨水配置。

[0014] 进一步的,步骤(5)中洗涤液的配置采用乙醇混合溶液,配置比例为乙醇:水的质量比为 $(0.2\sim 3):1$ 。

[0015] 进一步的,步骤(5)烘干温度为 $120\sim 160^\circ\text{C}$ ,烘干时间为 $3\sim 20$ 小时。

[0016] 进一步的,步骤(6)中,混合所用化合物与正极材料的摩尔比为 $0.0005\sim 0.005:1$ 。

[0017] 进一步的,步骤(6)中,所述 M' 元素的化合物为Al、Ti、Ca、Mo、Na、P其中一种或几种的盐类、金属卤化物,和有机物的混合物。

[0018] 进一步的,步骤(6)中,所述烧结为以3~5°C/min的升温速率升温至200~600°C后恒温烧结6~20h。

[0019] 本发明的有益效果是:本发明通过在前驱体合成过程中的高碱性环境来提高前驱体结构致密性,合成出结晶度好,内部结构呈发散性分布的前驱体。同时,通过对洗涤液的改进,可以控制正极材料水洗过程中的碱性环境,从而能够在洗涤过程中除去材料表面残余锂的同时抑制材料内部晶格锂的析出。在洗涤抽滤后,用乙醇水溶液进行淋洗,可以进一步除去材料表面残余锂,同时使烘干过程更快,降低材料在烘干过程中表面残余锂与空气接触转化。通过上述过程可以保留材料晶格中的锂,提高包覆层化合物和材料表面结合的稳定性,从而提升材料的常温循环和高温循环性能。

[0020]

### 附图说明

[0021] 图1是实施例1中步骤(4)对应的烧结后的正极材料的电镜照片。

[0022] 图2是实施例1中步骤(5)烘干过筛后的正极材料的电镜照片为材料洗涤烘干后的扫描电镜照片。

[0023] 图3是实施例1中步骤(6)混合后烧结的正极材料的电镜图。

[0024] 图4是实施例1中制备的正极材料与对比例1中制备的正极材料,制作成扣式电池后常温下材料的容量保持率的对比图。

[0025]

### 具体实施方式

[0026] 扣式电池的制作:

首先,将非水系电解质二次电池用复合镍钴锰多元正极活性物质、乙炔黑及聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比95%:2.5%:2.5%进行混合,涂覆在铝箔上并进行烘干处理,用100MPa的压力冲压成型为直径12mm、厚120 $\mu$ m的正极极片,然后将正极极片放入真空烘干箱中120°C烘干12h。

[0027] 负极使用直径为17mm,厚度为1mm的Li金属片;隔膜使用厚度为25 $\mu$ m的聚乙烯多孔膜;电解液使用1mol/L的LiPF<sub>6</sub>、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液。

[0028] 将正极极片、隔膜、负极极片及电解液在水含量与氧含量均小于5ppm的Ar气手套箱内组装成2025型扣式电池,将此时的电池作为未活化电池。

[0029] 关于制作的扣式电池的性能评价如下定义:

制作扣式电池后放置2h,开路电压稳定后,对正极的电流密度为0.1C的方式充电至截止电压4.3V,再恒压充电30min,随后以同样的电流密度放电至截止电压3.0V;按同样的方式再进行1次,将此时的电池作为已活化电池。

[0030] 循环性能测试如下:使用已活化电池,以1C的电流密度在3.0~4.5V的电压区间,在45°C温度下,循环80次考察材料的高温容量保持率。

## [0031]

## 对比例1

(1) 配置浓度为2mol/L的盐溶液,其中硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰的摩尔比为88:9:3,将碱配置成浓度为3mol/L的碱溶液;将络合剂配置成1mol/L的氨水溶液;

(2) 将盐溶液、碱溶液、络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应,过程保持搅拌转速恒定,通惰性气氛氮气进行保护,同时控制反应pH为11.8,反应温度为45℃,反应体系中络合剂氨水的浓度控制为3g/L,当反应完成,停止进液,保持反应液的温度、搅拌转速不变,继续搅拌120min,得到氢氧化物前驱体浆料;

(3) 将步骤(2)中的氢氧化物前驱体浆料进行固液分离、洗涤、烘干、筛分后,得到球形氢氧化物前驱体材料 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ ;

(4) 将氢氧化物前驱体与锂源按照摩尔比为1:1.05进行混合,在氧气炉中氧气气氛下、温度为800℃烧结20小时破碎,筛分,制备得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ ;

(5) 将锂离子正极材料分散在纯水中,水温30℃,其中正极材料与纯水的比例为1:3,搅拌、抽滤后烘干,过筛;

(6) 将烘干后的物料过筛,按照磷酸钙与正极材料的摩尔比为1:999的比例,将过筛后的正极材料与磷酸钙粉末混合、在氧气气氛下,烧结600℃,保温8小时,冷却后过筛,得到表面改性的锂离子电池高镍正极材料。分子式 $(\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2)_{0.999} \cdot (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)_{0.001}$ 性能描述常温循环80周保持率86%,高温循环80周保持率83%。

## [0032] 实施例1

(1) 配置浓度为2mol/L的盐溶液,其中硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰的摩尔比为88:9:3,将碱配置成浓度为3mol/L的碱溶液;将络合剂配置成1mol/L的氨水溶液;

(2) 将盐溶液、碱溶液、络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应,过程保持搅拌转速恒定,通惰性气氛氮气进行保护,同时控制反应pH为11.8,反应温度为45℃,反应体系中络合剂氨水的浓度控制为3g/L,当反应完成,停止进液,保持反应液的温度、搅拌转速不变,继续搅拌120min,得到氢氧化物前驱体浆料;

(3) 将步骤(2)中的氢氧化物前驱体浆料进行固液分离、洗涤、烘干、筛分后,得到球形氢氧化物前驱体材料 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ ;

(4) 将氢氧化物前驱体与锂源按照摩尔比为1:1.05进行混合,在氧气炉中氧气气氛下、温度为800℃烧结20小时破碎,筛分,制备得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ ;

(5) 配置洗涤液,通过碳酸钠的水溶液配置pH为11的洗涤液;将锂离子正极材料分散在洗涤液中,洗涤液温度25℃,正极材料与洗涤液的比例为1:3,搅拌、抽滤后,用乙醇混合液,其中乙醇混合液是由乙醇与水按照1:1配置,进行淋洗,淋洗液与正极材料的比例为1:1,淋洗后烘干,过筛;

(6) 将烘干后的物料过筛,按照磷酸钙与正极材料的摩尔比为1:999的比例,将过筛后与磷酸钙粉末混合,在氧气气氛下,烧结600℃,保温8小时,冷却后过筛,得到表面改性的锂离子电池高镍正极材料。其分子式 $(\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2)_{0.999} \cdot (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)_{0.001}$ 。该正极材料常温循环80周保持率90%,高温循环80周保持率91%。与对比例1的对比,常温循环保持率80周高4%,高温循环保持率80周高8%。

## [0033] 实施例2

(1) 配置浓度为1.5mol/L的盐溶液,其中硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰的摩尔比为83:10:7,将碱配置成浓度为2mol/L的碱溶液;将络合剂配置成3mol/L的氨水溶液;

(2) 将盐溶液、碱溶液、络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应,过程保持搅拌转速恒定,通惰性气氛氮气进行保护,同时控制反应pH为12.3,反应温度为55℃,反应体系中络合剂氨水的浓度控制为2g/L,当反应完成,停止进液,保持反应液的温度、搅拌转速不变,继续搅拌120min,得到氢氧化物前驱体浆料。

[0034] (3) 将步骤(2)中的氢氧化物前驱体浆料进行固液分离、洗涤、烘干、筛分后,得到球形氢氧化物前驱体材料 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2$ 。

[0035] (4) 将氢氧化物前驱体与锂源按照摩尔比为1:1.05进行混合,在氧气炉中氧气气氛下、温度为820℃烧结20小时破碎,筛分,制备得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 。

[0036] (5) 配置洗涤液,通过浓氨水与纯水溶液配置pH为11的洗涤液;将锂离子正极材料分散在洗涤液中,洗涤液温度25℃,正极材料与洗涤液的比例为1:3,搅拌、抽滤后,用乙醇混合液,其中乙醇混合液是由乙醇与水按照1:1配置,进行淋洗,淋洗液与正极材料的比例为1:1,淋洗后烘干,过筛;

(6) 将烘干后的物料过筛,按照氢氧化铝与正极材料的摩尔比为1: 999.5的比例,将过筛后与氢氧化铝混合、在氧气气氛下,烧结300℃,保温8小时,冷却后过筛,得到表面改性的锂离子电池高镍正极材料  $(\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2)_{0.9995} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.0005}$ 。该正极材料常温循环80周保持率93%,高温循环80周保持率95%。

[0037]

### 实施例3

(1) 配置浓度为2.5mol/L的盐溶液,其中硫酸镍、硫酸钴的摩尔比为88:9,将碱溶液与硝酸铝溶液配置成0.2mol/L的铝溶液,将碱配置成浓度为3mol/L的碱溶液;将络合剂配置成1mol/L的氨水溶液;

(2) 将盐溶液、铝溶液、碱溶液、络合剂溶液一起并流加入到反应釜中进行反应,过程保持搅拌转速恒定,通惰性气氛氮气进行保护,同时控制反应pH为12.6,反应温度为50℃,反应体系中络合剂氨水的浓度控制为3g/L,当反应完成,停止进液,保持反应液的温度、搅拌转速不变,继续搅拌120min,得到氢氧化物前驱体浆料。

[0038] (3) 将步骤(2)中的氢氧化物前驱体浆料进行固液分离、洗涤、烘干、筛分后,得到球形氢氧化物前驱体材料 $\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ ;

(4) 将氢氧化物前驱体与锂源按照摩尔比为1:1.02进行混合,在氧气炉中氧气气氛下、温度为700℃烧结20小时破碎,筛分,制备得到正极材料 $\text{Li Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ ;

(5) 配置洗涤液,通过乙酸钠水溶液配置pH为10的水溶液;将锂离子正极材料分散在洗涤液中,正极材料与洗涤液的比例为1:3,搅拌、抽滤后,用乙醇混合液,其中乙醇混合液是由乙醇与水按照1:1配置,进行淋洗,淋洗液与正极材料的比例为1:1,淋洗后烘干,过筛;

(6) 将烘干后的物料过筛,过筛后与二氧化钛粉末混合,其中二氧化钛与正极材料的摩尔比为5:995;在氧气气氛下,烧结350℃,保温5小时,冷却后过筛,得到表面改性的锂离子电池高镍正极材料  $(\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2)_{0.995} \cdot (\text{TiO}_2)_{0.005}$ 。该材料常温循环80周保持率92%,高温循环80周保持率93%。

[0039]

最后需说明的是：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。

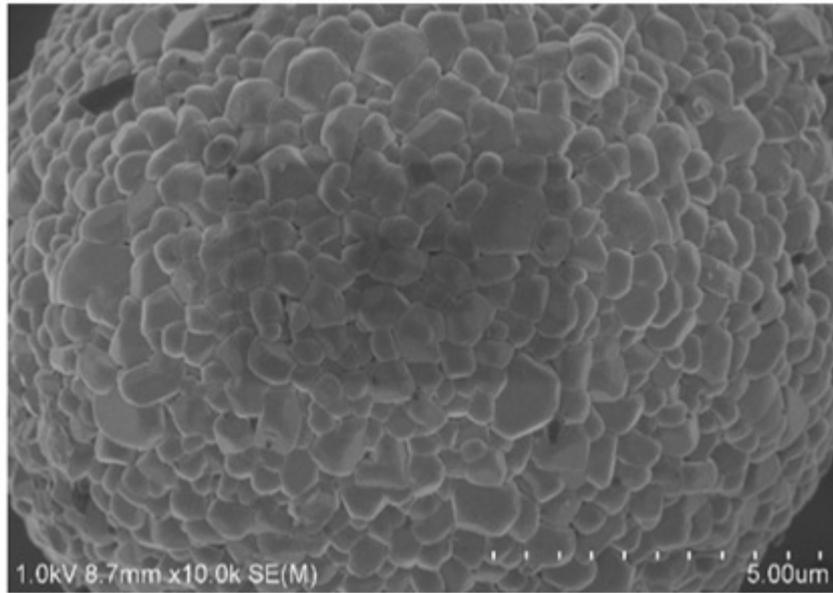


图 1

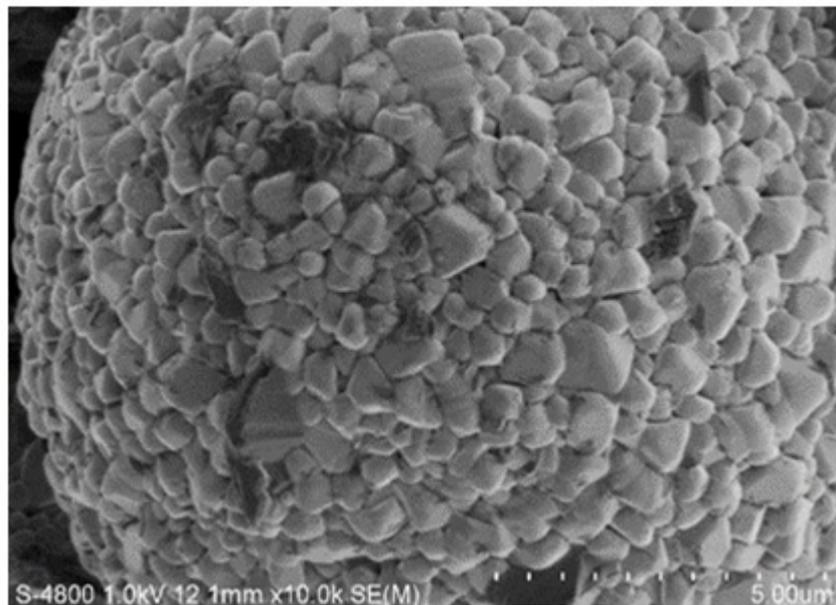


图 2

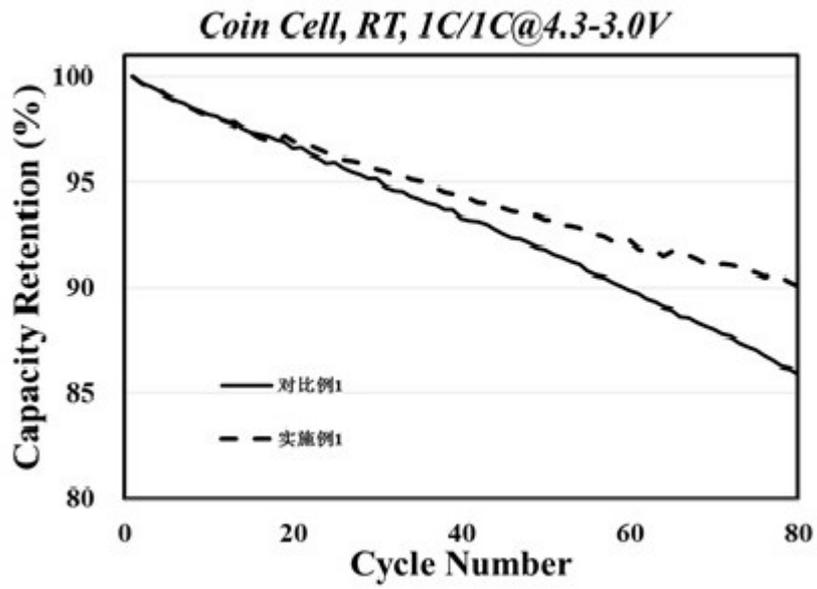


图 3

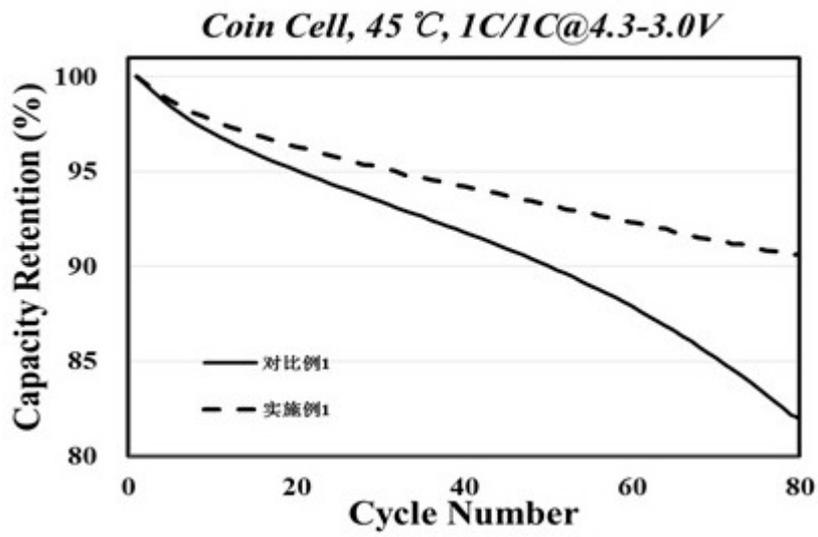


图 4