



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111434617 B

(45) 授权公告日 2022.05.27

---

(21) 申请号 201911377185.7	<i>C01G 53/06</i> (2006.01)
(22) 申请日 2019.12.27	<i>C01F 7/30</i> (2022.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	<i>H01M 4/485</i> (2010.01)
申请公布号 CN 111434617 A	<i>H01M 4/505</i> (2010.01)
(43) 申请公布日 2020.07.21	<i>H01M 4/525</i> (2010.01)
(73) 专利权人 蜂巢能源科技有限公司	<i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号	<i>H01M 4/02</i> (2006.01)
(72) 发明人 张勇杰 万江涛 任海朋 张宁 拉杰什·麦加 朱金鑫 普拉杰什·PP	(56) 对比文件
(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201	CN 108428862 A, 2018.08.21
专利代理人 肖阳	CN 103515585 A, 2014.01.15
(51) Int. Cl.	CN 104993173 A, 2015.10.21
<i>C01G 53/00</i> (2006.01)	CN 107316990 A, 2017.11.03
	CN 108054371 A, 2018.05.18
	CN 103178258 A, 2013.06.26
	审查员 杨艳波

---

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称  
铝包覆前驱体及其制备方法和应用

(57) 摘要  
本发明公开了一种铝包覆前驱体及其制备方法,其中,所述铝包覆前驱体化学式为 $xMCO_3(1-x)Al(OH)_3$ ,其中,M为镍、钴和锰中的至少之一,x为0.995~0.999。该铝包覆前驱体具有粒度可控且粒度分布均匀、球形度高、颗粒表面光滑、振实密度高、不易破碎、电化学性能和能量密度优异的优势,同时采用该前驱体制备得到的正极材料具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能。

1. 一种制备铝包覆前驱体的方法,其特征在于,所述铝包覆前驱体化学式为 $x\text{MCO}_3(1-x)\text{Al}(\text{OH})_3$ ,其中,M为镍、钴和锰中的至少之一,x为0.995~0.999,所述前驱体粒径为6~15微米,振实密度不低于 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ,所述方法包括:

(1) 在导电剂存在下,持续通入二氧化碳,将金属盐与沉淀剂混合进行沉淀反应,然后密封静置,以便得到预造粒子;

(2) 将所述预造粒子与水混合得到浆料,然后伴随着搅拌,同时持续通入所述金属盐、所述沉淀剂和所述二氧化碳,以便得到反应后液;

(3) 将所述反应后液与铝盐混合反应后进行陈化搅拌,以便得到陈化后料;

(4) 将所述陈化后料依次进行除铁、固液分离、洗涤和干燥,以便得到铝包覆前驱体,

其中,在步骤(1)中,所述沉淀反应的温度为30~80摄氏度;所述密封静置的时间为12~24小时;所述导电剂为葡萄糖和果糖中的至少之一;所述预造粒子粒径为1~2微米;

在步骤(2)中,所述浆料的固含量为50~100g/L;共沉淀反应温度为30~60摄氏度,时间为5~150小时,pH为6~8;持续通入所述金属盐流速为100~500mL/h,所述沉淀剂的流速为100~500mL/h,所述二氧化碳的流速为0.25~0.6L/min;伴随着搅拌,持续通入络合剂;所述络合剂为氨水或碳酸氢铵;所述络合剂浓度为10~50g/L。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述金属盐包括可溶性镍盐、可溶性锰盐和可溶性钴盐中的至少之一。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述金属盐的浓度为80~400g/L。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述可溶性镍盐为选自氯化镍、硝酸镍和硫酸镍中的至少之一。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述可溶性钴盐为选自氯化钴、硝酸钴和硫酸钴中的至少之一。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述可溶性锰盐为选自氯化锰、硝酸锰和硫酸锰中的至少之一。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述二氧化碳的流速为0.1~0.5L/min。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述金属盐与所述沉淀剂的摩尔比为1:(2~3.5)。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,基于1L所述金属盐和所述沉淀剂的总量,所述导电剂的用量为10~50g。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述沉淀剂为选自碳酸钠、碳酸氢铵、氢氧化钠和碳酸氢钠中的至少之一。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述碳酸钠的浓度为50~200g/L。

12. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述碳酸氢铵的浓度为50~200g/L。

13. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述氢氧化钠的浓度为50~200g/L。

14. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述碳酸氢钠的浓度为50~200g/L。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述搅拌转速为350~800rpm。

16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述反应后液的固含量为30~500g/L。

17. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述反应后液与所述铝盐的体积比为(10~20):1。

18. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述铝盐为氯化铝和硫酸铝中的至少之一。

19. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述铝盐的浓度为10~50g/L。

20. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述陈化搅拌的转速为200~300rpm,时间为0.5~5小时。

21. 一种制备正极材料的方法,其特征在于,包括:

(a) 采用权利要求1-20中任一项所述的方法来制备前驱体;

(b) 将所述前驱体与锂盐混合进行一次烧结,以便得到一次烧结料;

(c) 将所述一次烧结料破碎后进行二次烧结,以便得到正极材料,

其中,在步骤(b)中,所述一次烧结的温度为450~600摄氏度,时间为4~6小时;

在步骤(c)中,所述二次烧结的温度为700~850摄氏度,时间为15~25小时。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,在步骤(b)中,所述前驱体材料与所述锂盐的摩尔比为1:(1.02~1.08)。

## 铝包覆前驱体及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂电池领域,具体涉及一种铝包覆前驱体及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池在日常生活中发挥着重要作用,新能源汽车行业的发展对锂离子电池提出了新的要求,其能量密度的提升迫在眉睫。富锂锰基正极材料拥有250mAh/g~350mAh/g的高比容量,且价格较低,环境友好,具有较高的研究价值。现有的富锂锰基正极材料的制备一般分为两步,第一步是富锂前驱体的制备;第二步是前驱体的烧结。富锂锰基材料的物理特征如:形貌、粒度分布、振实密度等很大程度上取决于前驱体,然而目前市场上的富锂锰基前驱体存在着粒度小、振实低( $\leq 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ )、球型度差等问题。

[0003] 因此,现有的富锂锰基前驱体有待改进。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种铝包覆前驱体及其制备方法和应用,该铝包覆前驱体具有粒度可控且粒度分布均匀、球形度高、颗粒表面光滑、振实密度高、不易破碎、电化学性能和能量密度优异的优势,同时采用该前驱体制备得到的正极材料具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能。

[0005] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种铝包覆前驱体。根据本发明的实施例,所述前驱体化学式为 $x\text{MCO}_3(1-x)\text{Al}(\text{OH})_3$ ,其中,M为镍、钴和锰中的至少之一,x为0.995~0.999。

[0006] 根据本发明实施例的铝包覆前驱体具有粒度可控且粒度分布均匀、球形度高、颗粒表面光滑、振实密度高、不易破碎、电化学性能和能量密度优异的优势,同时采用该前驱体制备得到的正极材料具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能。

[0007] 在本发明的一些实施例中,所述前驱体粒径为6~15微米,振实密度不低于 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0008] 在本发明的再一个方面,本发明提出了一种制备上述铝包覆前驱体的方法。根据本发明的实施例,所述方法包括:

[0009] (1) 在导电剂存在下,持续通入二氧化碳,将所述金属盐与沉淀剂混合进行沉淀反应,然后密封静置,以便得到预造粒子;

[0010] (2) 将所述预造粒子与水混合得到浆料,然后伴随着搅拌,同时持续通入所述金属盐、所述沉淀剂和所述二氧化碳,以便得到反应后液;

[0011] (3) 将所述反应后液与铝盐混合反应后进行陈化搅拌,以便得到陈化后料;

[0012] (4) 将所述陈化后料依次进行除铁、固液分离、洗涤和干燥,以便得到铝包覆前驱体。

[0013] 根据本发明实施例的制备铝包覆前驱体的方法,首先在导电剂存在下,持续通入

二氧化碳,再加入金属盐与沉淀剂,二氧化碳的持续通入可以调节体系pH,并且可维持体系的惰性环境,防止共沉淀过程中金属元素被氧化,且可改善前驱体的球形度,而导电剂可以提高材料的倍率性能,然后将预造粒子与水混合调浆得到的浆料中持续通入金属盐、沉淀剂和二氧化碳,金属盐和沉淀剂在该过程中以小颗粒的预造粒子为晶种进行共沉淀反应,同时该过程持续通入二氧化碳,以继续维持体系pH稳定,进而得到密实的前驱体,再将得到的含有前驱体的反应后液与铝盐混合进行陈化搅拌,铝元素在沉淀剂的作用下生成沉淀并均匀的附着在前驱体表面,最后经后续的除铁、固液分离、洗涤和干燥工序,即可制备得到上述具有粒度可控且粒度分布均匀、球形度高、颗粒表面光滑、振实密度高、不易破碎、电化学性能和能量密度优异的铝包覆前驱体,同时采用该前驱体制备得到的正极材料具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能。

[0014] 另外,根据本发明上述实施例的铝包覆前驱体的方法还可以具有如下附加的技术特征:

[0015] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述金属盐包括可溶性镍盐、可溶性锰盐和可溶性钴盐中的至少之一。

[0016] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述金属盐的浓度为80~400g/L。

[0017] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述可溶性镍盐为选自氯化镍、硝酸镍和硫酸镍中的至少之一。

[0018] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述可溶性钴盐为选自氯化钴、硝酸钴和硫酸钴中的至少之一。

[0019] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述可溶性锰盐为选自氯化锰、硝酸锰和硫酸锰中的至少之一。

[0020] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述二氧化碳的流速为0.1~0.5L/min。

[0021] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述金属盐与所述沉淀剂的摩尔比为1:(2~3.5)。

[0022] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,基于1L所述金属盐和所述沉淀剂的总量,所述导电剂的用量为10~50g。

[0023] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述沉淀剂为选自碳酸钠、碳酸氢铵、氢氧化钠和碳酸氢钠中的至少之一。

[0024] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述碳酸钠的浓度为50~200g/L。

[0025] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述碳酸氢铵的浓度为50~200g/L。

[0026] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述碳酸氢钠的浓度为50~200g/L。

[0027] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述氢氧化钠的浓度为50~200g/L。

[0028] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述沉淀反应的温度为30~80摄氏度。

[0029] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述密封静置的时间为12~24小时。

[0030] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述导电剂为葡萄糖和果糖中的至少之一。

[0031] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述预造粒子粒径为1~2微米。

[0032] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述浆料的固含量为50~100g/L。

[0033] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述搅拌转速为350~800rpm。

[0034] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述共沉淀反应温度为30~60摄氏度,时间为5~150小时,pH为6~8。

[0035] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,持续通入所述金属盐流速为100~500mL/h,所述沉淀剂的流速为100~500mL/h,所述二氧化碳的流速为0.25~0.6L/min。

[0036] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述反应后液的固含量为30~500g/L。

[0037] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,伴随着搅拌,持续通入络合剂。

[0038] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述络合剂为氨水或碳酸氢铵。

[0039] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述络合剂浓度为10~50g/L。

[0040] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述反应后液与所述铝盐的体积比为(10~20):1。

[0041] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述铝盐为氯化铝和硫酸铝中的至少之一。

[0042] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述铝盐的浓度为10~50g/L

[0043] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述陈化搅拌的转速为200~300rpm,时间为0.5~5小时。

[0044] 在本发明的第三个方面,本发明提出了一种制备正极材料的方法。根据本发明的实施例,所述方法包括:

[0045] (a) 将前驱体与锂盐混合进行一次烧结,以便得到一次烧结料;

[0046] (b) 将所述一次烧结料破碎后进行二次烧结,以便得到正极材料,

[0047] 其中,在步骤(a)中,所述前驱体为上述所述的铝包覆前驱体或采用上述所述的方法得到的铝包覆前驱体。

[0048] 根据本发明实施例的制备正极材料的方法通过将上述具有粒度可控且粒度分布均匀、球形度高、颗粒表面光滑、振实密度高、不易破碎、电化学性能和能量密度优异的铝包覆前驱体与锂盐混合进行一次烧结和二次烧结,其中,一次烧结过程中使得锂离子进入前驱体材料内部,结合生成锂盐正极材料,再经二次烧结使得烧结过程更为充分,从而制备得到具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能的正极材料。

[0049] 另外,根据本发明上述实施例的制备正极材料的方法还可以具有如下附加的技术特征:

[0050] 在本发明的一些实施例中,在步骤(a)中,所述前驱体材料与所述锂盐的摩尔比为1:(1.02~1.08)。

[0051] 在本发明的一些实施例中,在步骤(a)中,所述一次烧结的温度为450~600摄氏度,时间为4~6小时。

[0052] 在本发明的一些实施例中,在步骤(b)中,所述二次烧结的温度为700~850摄氏度,时间为15~25小时。

[0053] 在本发明的第四个方面,本发明提出了一种正极材料。根据本发明的实施例,所述正极材料采用上述方法制备得到。由此,该正极材料具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能。

[0054] 在本发明的第五个方面,本发明提出了一种锂电池。根据本发明的实施例,所述锂电池具有上述所述的正极材料。由此,该锂电池在具有高比能量的基础上具有长循环寿命。

[0055] 在本发明的第六个方面,本发明提出了一种汽车。根据本发明的实施例,所述汽车具有上述所述的锂电池。由此,使得装载上述具有高比能量和长循环寿命锂电池的车辆具有优异的续航能力,从而满足消费者的使用需求。

[0056] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

### 附图说明

[0057] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0058] 图1是根据本发明一个实施例的制备铝包覆前驱体的方法流程示意图;

[0059] 图2是根据本发明一个实施例的制备正极材料的方法流程示意图;

[0060] 图3是实施例1得到的铝包覆前驱体扫描电镜图;

[0061] 图4是实施例1得到的铝包覆前驱体扫描电镜图;

[0062] 图5是实施例1得到的正极材料做成的扣式电池在0.1C的首次充放电曲线图。

### 具体实施方式

[0063] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0064] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种铝包覆前驱体。根据本发明的实施例,所述前驱体化学式为 $x\text{MCO}_3(1-x)\text{Al}(\text{OH})_3$ ,其中,M为镍、钴和锰中的至少之一,x为0.995~0.999。发明人发现,该铝包覆前驱体具有粒度可控且粒度分布均匀、球形度高、颗粒表面光滑、振实密度高、不易破碎、电化学性能和能量密度优异的优势,同时采用该前驱体制备得到的正极材料具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能。具体的,上述前驱体化学中x取值为0.955、0.956……0.998、0.999。发明人发现,该组成的前驱体具有较高的放电比容量和稳定性。优选的,该前驱体粒径为6~15微米,例如6微米、7微米……14微米、15微米,同时该前驱体振实密度不低于 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0065] 在本发明的第二个方面,本发明提出了一种制备上述铝包覆前驱体的方法。根据本发明的实施例,参考图1,该方法包括:

[0066] S100:在导电剂存在下,持续通入二氧化碳,将金属盐与沉淀剂混合进行沉淀反应,然后密封静置

[0067] 该步骤中,在导电剂存在下,将金属盐与沉淀剂迅速混合(10秒以内完成混合),然后密封静置,得到预造粒子。发明人发现,该过程二氧化碳的持续通入可以调节体系pH,并且可维持体系的惰性环境,防止共沉淀过程中金属元素被氧化,且可改善前驱体的球型度,而导电剂可以提高材料的倍率性能。进一步的,导电剂为葡萄糖和果糖中的至少之一;金属盐包括可溶性镍盐、可溶性锰盐和可溶性钴盐中的至少之一,可溶性镍盐为选自氯化镍、硝酸镍和硫酸镍中的至少之一;所述可溶性钴盐为选自氯化钴、硝酸钴和硫酸钴中的至少之一;所述可溶性锰盐为选自氯化锰、硝酸锰和硫酸锰中的至少之一,优选的,金属盐的浓度为80~400g/L,例如80g/L、81g/L……399g/L、400g/L,并且沉淀剂为选自碳酸钠、碳酸氢

铵、氢氧化钠和碳酸氢钠中的至少之一,其中,碳酸钠的浓度为50~200g/L,例如50g/L、51g/L……199g/L、200g/L;碳酸氢铵的浓度为50~200g/L,例如50g/L、51g/L……199g/L、200g/L;氢氧化钠的浓度为50~200g/L,例如50g/L、51g/L……199g/L、200g/L;碳酸氢钠的浓度为50~200g/L,例如50g/L、51g/L……199g/L、200g/L;并且该过程中,金属盐与沉淀剂的摩尔比为1:(2~3.5),例如1:(2、2.1……3.4、3.5)。发明人发现,若沉淀剂比例太高容易使体系产生新的晶核,且容易造成pH的波动。同时,基于1L金属盐和沉淀剂的总量,导电剂的用量为10~50g,例如10g、11g……49g、50g。发明人发现,太高浓度的导电剂会造成材料比容量的下降。优选的,该过程中持续通入二氧化碳的流速为0.1~0.5L/min,例如0.1L/min、0.2L/min、0.3L/min、0.4L/min、0.5L/min。发明人发现,若二氧化碳流速过高会增加体系的不稳定性且造成气体的浪费,而本申请流速范围的二氧化碳可以有效维持体系的惰性环境,满足反应需要。另外,该过程沉淀反应的温度为30~80摄氏度,例如30摄氏度、31摄氏度……79摄氏度、80摄氏度,并且密封静置的时间为12~24小时,例如12小时、13小时……23小时、24小时,得到的预造粒子粒径为1~2微米,例如1.1微米、1.2微米……1.9微米、2微米。

[0068] S200:将预造粒子与水混合得到浆料,然后伴随着搅拌,同时持续通入金属盐、沉淀剂和二氧化碳

[0069] 该过程中,将上述得到的预造粒子与水混合得到浆料,然后伴随着搅拌,同时持续通入金属盐、沉淀剂和二氧化碳,以便得到反应后液。发明人发现,该过程中,金属盐和沉淀剂在该过程中以小颗粒的预造粒子为晶种进行共沉淀反应,同时该过程持续通入二氧化碳,以继续维持体系pH稳定,进而得到密实的前驱体。进一步的,预造粒子与水混合得到浆料的固含量为50~100g/L,例如50g/L、51g/L……99g/L、100g/L。发明人发现,若该浆料固含量过高,体系中颗粒的生长速度慢,无法得到本申请粒径范围的前驱体。并且该过程的搅拌转速为350~800rpm,例如350rpm、360rpm……790rpm、800rpm,该过程共沉淀反应温度为30~60摄氏度,例如30摄氏度、31摄氏度……59摄氏度、60摄氏度,时间为5~150小时,例如5小时、6小时、149小时、150小时,pH为6~8,例如6、6.1……7.9、8。发明人发现,通过控制共沉淀反应过程的温度、时间和pH在本申请范围内,可以得到球形度高的前驱体,并且与现有技术中需要调整体系pH为9以上才能得到本申请粒径的前驱体相比,本申请大幅减小了体系碱用量,同时抑制反应过程中锰被氧化,适合大规模生产。优选的,该步骤中,通入金属盐流速为100~500mL/h,例如100mL/h、110mL/h……490mL/h、500mL/h,持续通入沉淀剂的流速为100~500mL/h,例如100mL/h、110mL/h……490mL/h、500mL/h,持续通入二氧化碳的流速为0.25~0.6L/min,例如0.25L/min、0.26L/min……0.59L/min、0.6L/min。另外,该步骤中,控制反应后液的固含量为30~500g/L,例如30g/L、31g/L……499g/L、500g/L。

[0070] 优选的,为了降低该过程体系反应速度,抑制体系中新颗粒的生成,该过程中进一步包括伴随着搅拌,持续通入络合剂,其中络合剂为氨水或碳酸氢铵,并且络合剂浓度为10~20g/L,例如10g/L、11g/L……19g/L、20g/L。

[0071] S300:将反应后液与铝盐混合反应后进行陈化搅拌

[0072] 该步骤中,将上述得到的反应液与铝盐混合反应后进行陈化搅拌,铝盐中的铝元素与沉淀剂反应后沉淀到前驱体表面,到陈化后料,经过铝元素的包覆可使前驱体更加稳定。具体的,铝盐为氯化铝和硫酸铝中的至少之一,并且铝盐的浓度为10~50g/L,例如10g/

L、11g/L……49g/L、50g/L;同时反应后液与铝盐的质量比为(10~20):1,发明人发现,该混合比例下可以保证足够的铝元素包覆在前驱体上,从而提高前驱体的稳定性。优选的,陈化搅拌的转速为200~300rpm,例如200rpm、210rpm……290rpm、300rpm,时间为0.5~5小时,例如0.5小时、0.6小时……4.9小时、5小时。

[0073] S400:将陈化后料依次进行除铁、固液分离、洗涤和干燥

[0074] 该步骤中,将上述得到的陈化后料依次进行除铁、固液分离、洗涤和干燥,得到铝包覆前驱体。需要说明的是,该步骤中除铁、固液分离、洗涤和干燥均为制备前驱体过程的常规操作,本领域技术人员可以根据实际需要进行选择,此处不再赘述。

[0075] 根据本发明实施例的制备铝包覆前驱体的方法,首先在导电剂存在下,持续通入二氧化碳,再加入金属盐与沉淀剂,二氧化碳的持续通入可以调节体系pH,并且可维持体系的惰性环境,防止共沉淀过程中金属元素被氧化,且可改善前驱体的球形度,而导电剂可以提高材料的倍率性能,然后将预造粒子与水混合调浆得到的浆料中持续通入金属盐、沉淀剂、二氧化碳和络合剂,络合剂可降低体系反应速度,抑制体系中新颗粒的生成,金属盐和沉淀剂在该过程中以小颗粒的预造粒子为晶种进行共沉淀反应,同时该过程持续通入沉淀剂和二氧化碳,以继续维持体系pH稳定,进而得到密实的前驱体,再将得到的含有前驱体的反应后液与铝盐混合进行陈化搅拌,铝元素在沉淀剂的作用下生成沉淀并均匀的附着在前驱体表面,最后经后续的除铁、固液分离、洗涤和干燥工序,即可制备得到上述具有粒度可控且粒度分布均匀、球形度高、颗粒表面光滑、振实密度高、不易破碎、电化学性能和能量密度优异的铝包覆前驱体,同时采用该前驱体制备得到的正极材料具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能。

[0076] 在本发明的第三个方面,本发明提出了一种制备正极材料的方法。根据本发明的实施例,参考图2,该方法包括:

[0077] Sa:将前驱体与锂盐混合进行一次烧结

[0078] 该步骤中,将上述前驱体或上述方法得到的前驱体与锂盐混合进行一次烧结,使得锂盐中的锂离子进入前驱体内部,结合生成锂盐正极材料,即一次烧结料。优选的,锂盐为选自氢氧化锂和碳酸锂中的至少之一,并且前驱体材料与锂盐的摩尔比为1:(1.02~1.08),例如1:(1.02、1.03……1.07、1.08);一次烧结的温度为450~600摄氏度,例如450摄氏度、460摄氏度……590摄氏度、600摄氏度,时间为4~6小时,例如4小时、4.1小时……5.9小时、6小时。发明人发现,若该温度过低,使得部分锂离子不能进入前驱体内部而形成锂盐正极材料,而若温度过高则浪费能源。由此,采用该烧结温度不仅可以保证锂离子能够迁移进入前驱体内部生成锂盐正极材料,而且避免能源浪费。

[0079] Sb:将一次烧结料破碎后进行二次烧结

[0080] 该步骤中,将上述得到的一次烧结料破碎后进行二次烧结,从而使得一次烧结过程未进入前驱体内部的锂盐进一步迁移进入前驱体内部,保证烧结过程反应更充分,得到正极材料。优选的,二次烧结的700~850摄氏度,例如700摄氏度、710摄氏度……840摄氏度、850摄氏度,时间为15~25小时,例如15小时、16小时……24小时、25小时。需要说明的是,本领域技术人员可以根据实际需要,对一次烧结料破碎粒度进行选择,此处不再赘述。

[0081] 根据本发明实施例的制备正极材料的方法通过将上述具有粒度可控且粒度分布均匀、球形度高、颗粒表面光滑、振实密度高、不易破碎、电化学性能和能量密度优异的铝包

覆前驱体与锂盐混合进行一次烧结和二次烧结,其中,一次烧结过程中使得锂离子进入前驱体材料内部,结合生成锂盐正极材料,再经二次烧结使得烧结过程更为充分,从而制备得到具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能的正极材料。

[0082] 在本发明的第四个方面,本发明提出了一种正极材料。根据本发明的实施例,所述正极材料采用上述所述的方法制备得到。该正极材料的化学式为 $\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{(1-a-b-m-n)}\text{Al}_b)_2\text{O}_2$ ,其中a为0.05~0.35,b为0.005~0.01,m为0.01~0.25,n为0.01~0.25。由此,该正极材料具有较高的比容量以及优异的循环性能和电化学放电性能。需要说明的是,上述针对制备正极材料的方法所描述的特征和优点同样适用于该正极材料,此处不再赘述。

[0083] 在本发明的第五个方面,本发明提出了一种锂电池。根据本发明的实施例,所述锂电池具有上述所述的正极材料。由此,该锂电池在具有高比能量的基础上具有长循环寿命。需要说明的是,上述针对正极材料所描述的特征和优点同样适用于该锂电池,此处不再赘述。

[0084] 在本发明的第六个方面,本发明提出了一种汽车。根据本发明的实施例,所述汽车具有上述所述的锂电池。由此,使得装载上述具有高比能量和长循环寿命锂电池的车辆具有优异的续航能力,从而满足消费者的使用需求。需要说明的是,上述针对锂电池所描述的特征和优点同样适用于该汽车,此处不再赘述。

[0085] 下面详细描述本发明的实施例,需要说明的是下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。另外,如果没有明确说明,在下面的实施例中所采用的所有试剂均为市场上可以购得的,或者可以按照本文或已知的方法合成的,对于没有列出的反应条件,也均为本领域技术人员容易获得的。

[0086] 实施例1

[0087] 制备铝包覆前驱体的方法如下:

[0088] (1) 将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按照镍钴锰元素摩尔比为0.2:0.18:0.6进行混合,得到混合金属盐,并且混合金属盐中硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰的浓度均为400g/L,然后在导电剂葡萄糖存在下,按照流速为0.1L/min的流速持续通入二氧化碳,然后将混合金属盐与浓度为200g/L的氢氧化钠溶液快速混合(10秒内完成混合,其中,混合金属盐与氢氧化钠的摩尔比为1:2.0,同时基于1L混合金属盐和氢氧化钠的总量,导电剂葡萄糖的用量为20g),然后在30摄氏度密封静置12小时,得到粒径为1.2微米的预造粒子;

[0089] (2) 将上述得到的预造粒子与水混合得到浆料(固含量为200g/L),然后伴随着搅拌(搅拌转速为400rpm),进行共沉淀反应,同时持续通入混合金属盐(流速为200mL/h),碳酸氢钠(浓度为50~200g/L,流速为150~250mL/h)、二氧化碳(流速为0.25mL/min),并且控制体系pH为7.5,反应60小时,得到固含量为500g/L的反应后料;

[0090] (3) 将反应后液与氯化铝混合后进行陈化搅拌,其中搅拌转速为300rpm,陈化时间为2小时,得到陈化后料;

[0091] (4) 将上述得到的陈化后料依次进行除铁、固液分离、洗涤和干燥,得到粒径8微米的铝包覆前驱体,其化学式为 $(\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.18})\text{CO}_3 \cdot 0.02\text{Al}(\text{OH})_3$ ,其振实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0092] 制备正极材料的方法如下:

[0093] Sa:将上述步骤(4)得到的铝包覆前驱体与氢氧化锂按照摩尔比为1:1.06混合在空气气氛下于500摄氏度进行一次烧结6小时,得到一次烧结料;

[0094] Sb:将上述得到的一次烧结料破碎后在700摄氏度进行二次烧结18小时,得到化学式为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.48}\text{Al}_{0.014})\text{O}_2$ ,压实密度为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0095] 结论:图3和图4为前驱体材料的扫描电镜图,可以看出该方法得到的前驱体材料具有球形结构、粒度分布均匀且表面光滑,并且使用激光粒度仪检测前驱体粒径分布进一步发现其粒度分布均匀,同时该正极材料与SP(炭黑导电剂)、PVDF(聚偏氟乙烯)混合,用NMP(N-甲基吡咯烷酮)为溶剂制浆搅拌数小时制得锂离子半电池,采用蓝电测试仪在4.8V下进行充放电测试,得到产品0.1C放电克容量为305mAh(图5为该锂离子半电池0.1C充放电曲线),1.0C放电容量为230~240mAh,50周循环容量保持率92%。

[0096] 实施例2

[0097] 制备铝包覆前驱体的方法如下:

[0098] (1)将氯化镍、氯化钴、氯化锰按照镍钴锰元素摩尔比为0.2:0.09:0.7进行混合,得到混合金属盐,并且混合金属盐中氯化镍、氯化钴和氯化锰的浓度均为300g/L,然后在导电剂果糖存在下,按照流速为0.5L/min的流速持续通入二氧化碳,然后将混合金属盐与浓度为50g/L的氢氧化钠溶液快速混合(10秒内完成混合,其中,混合金属盐与氢氧化钠的摩尔比为1:3.5,同时基于1L混合金属盐和氢氧化钠的总量,导电剂果糖的用量为30g),然后在80摄氏度密封静置18小时,得到粒径为1.5微米的预造粒子;

[0099] (2)将上述得到的预造粒子与水混合得到浆料(固含量为100g/L),然后伴随着搅拌(搅拌转速为500rpm),进行共沉淀反应,同时持续通入混合金属盐(流速为300mL/h)、碳酸钠(浓度为50~200g/L,流速为250~350mL/h)和二氧化碳(流速为0.4mL/min),并且控制体系pH为8,反应50小时,得到固含量为800g/L的反应后料;

[0100] (3)将反应后液与硫酸铝混合后进行陈化搅拌,其中搅拌转速为300rpm,陈化时间为2小时,得到陈化后料;

[0101] (4)将上述得到的陈化后料依次进行除铁、固液分离、洗涤和干燥,得到粒径10微米的铝包覆前驱体,其化学式为 $(\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.09})\text{CO}_3 \cdot 0.01\text{Al}(\text{OH})_3$ ,其振实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0102] 制备正极材料的方法如下:

[0103] Sa:将上述步骤(4)得到的铝包覆驱体与碳酸锂按照摩尔比为1:1.06混合在空气气氛下于500摄氏度进行一次烧结5小时,得到一次烧结料;

[0104] Sb:将上述得到的一次烧结料破碎后在750摄氏度进行二次烧结20小时,得到化学式为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}\text{Al}_{0.008})\text{O}_2$ ,压实密度为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0105] 结论:根据前驱体材料的扫描电镜图,可以看出该方法得到的前驱体材料具有球形结构、粒度分布均匀且表面光滑,并且使用激光粒度仪检测前驱体粒径分布进一步发现其粒度分布均匀,同时该正极材料与SP(炭黑导电剂)、PVDF(聚偏氟乙烯)混合,用NMP(N-甲基吡咯烷酮)为溶剂制浆搅拌数小时制得锂离子半电池,采用蓝电测试仪在4.8V下进行充放电测试,得到产品0.1C放电克容量为295~305mAh,1.0C放电容量为230~235mAh,50周循环容量保持率88%。

[0106] 实施例3

[0107] 制备铝包覆前驱体的方法如下:

[0108] (1)将硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰按照镍钴锰元素摩尔比为0.2:0.19:0.6进行混合,

得到混合金属盐,并且混合金属盐中硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰的浓度均为200g/L,然后在导电剂葡萄糖存在下,按照流速为0.3L/min的流速持续通入二氧化碳,然后将混合金属盐与浓度为100g/L的碳酸钠溶液快速混合(10秒内完成混合,其中,混合金属盐与碳酸钠的摩尔比为1:2.8,同时基于1L混合金属盐和碳酸钠的总量,导电剂葡萄糖的用量为25g),然后在50摄氏度密封静置20小时,得到粒径为1.8微米的预造粒子;

[0109] (2) 将上述得到的预造粒子与水混合得到浆料(固含量为60g/L),然后伴随着搅拌(搅拌转速为400rpm),进行共沉淀反应,同时持续通入混合金属盐(流速为250mL/h)、碳酸氢钠(浓度为50~200g/L,流速为200~300mL/h)和二氧化碳(流速为0.6mL/min)和络合剂氨水(浓度为30g/L),并且控制体系pH为6.5,反应50小时,得到固含量为500g/L的反应后料;

[0110] (3) 将反应后液与氯化铝混合后进行陈化搅拌,其中搅拌转速为300rpm,陈化时间为2小时,得到陈化后料;

[0111] (4) 将上述得到的陈化后料依次进行除铁、固液分离、洗涤和干燥,得到粒径15微米的铝包覆前驱体,其化学式为 $(\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.19})\text{CO}_3\text{O.01Al}(\text{OH})_3$ ,其振实密度为 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0112] 制备正极材料的方法如下:

[0113] Sa:将上述步骤(4)得到的铝包覆驱体与氢氧化锂按照摩尔比为1:1.02混合在空气气氛下于550摄氏度进行一次烧结5小时,得到一次烧结料;

[0114] Sb:将上述得到的一次烧结料破碎后在800摄氏度进行二次烧结20小时,得到化学式为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.48}\text{Al}_{0.008})\text{O}_2$ ,压实密度为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0115] 结论:根据前驱体材料的扫描电镜图可以看出该方法得到的前驱体材料具有球形结构、粒度分布均匀且表面光滑,并且使用激光粒度仪检测前驱体粒径分布进一步发现其粒度分布均匀,同时该正极材料与SP(炭黑导电剂)、PVDF(聚偏氟乙烯)混合,用NMP(N-甲基吡咯烷酮)为溶剂制浆搅拌数小时制得锂离子半电池,采用蓝电测试仪在4.8V下进行充放电测试,得到产品0.1C放电克容量为255~260mAh,1.0C放电容量为205~208mAh,50周循环容量保持率84%。

[0116] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0117] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

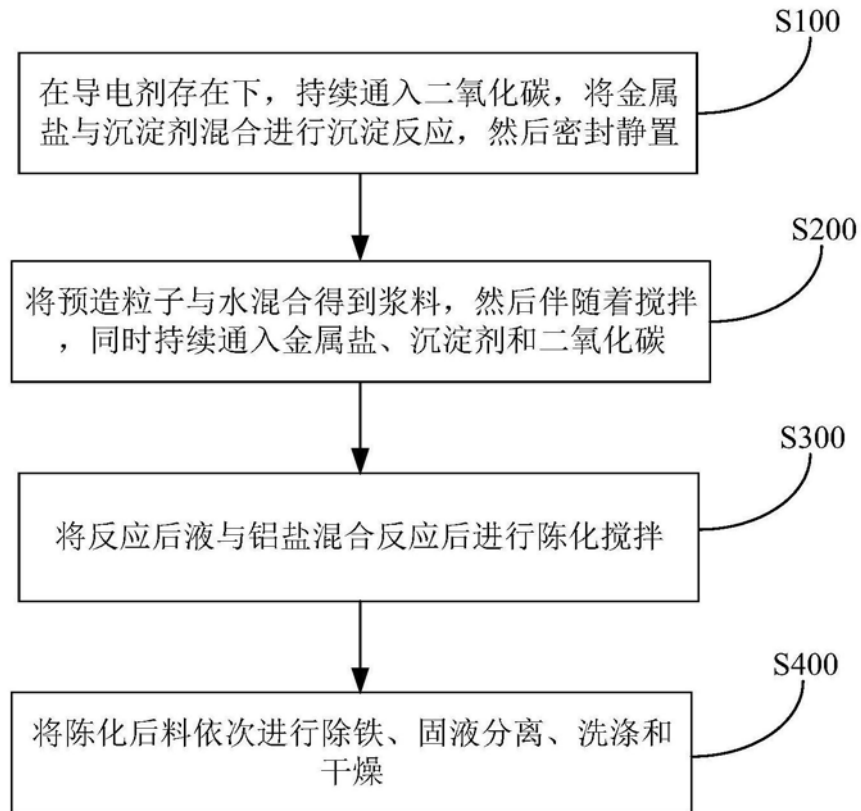


图1

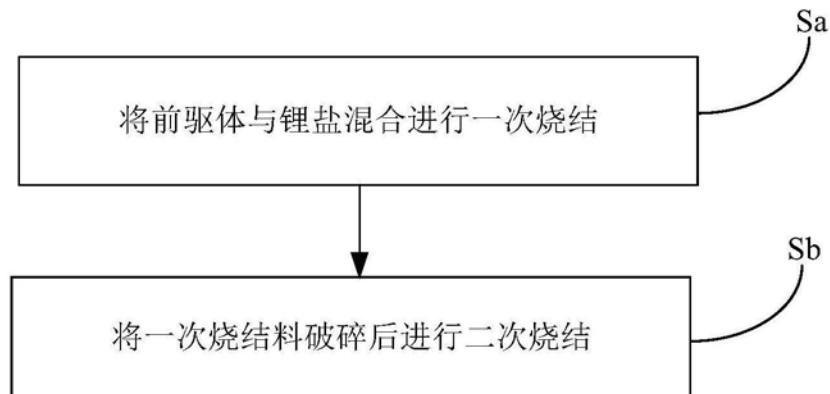


图2

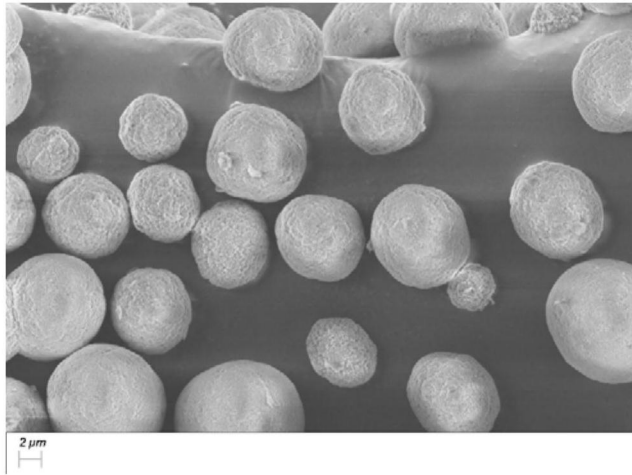


图3

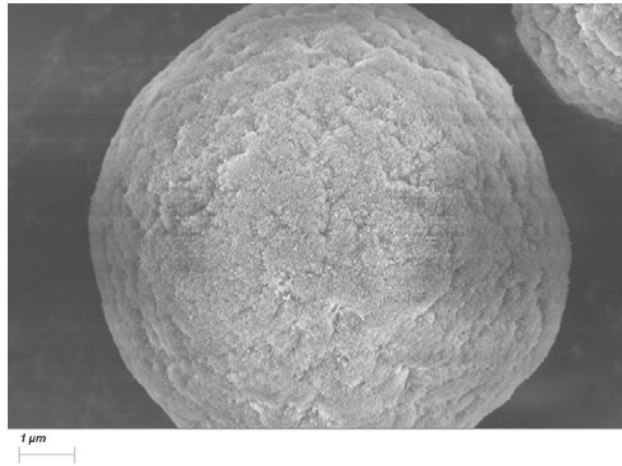


图4

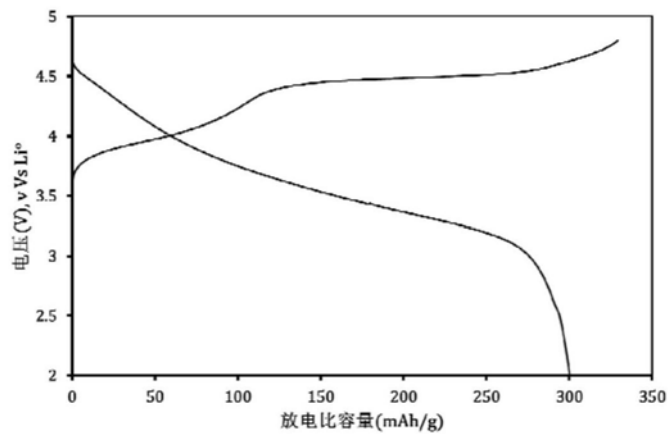


图5