



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114682575 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 23

(21) 申请号 202210603107.X

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2022.05.31

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114682575 A

(56) 对比文件

CN 111453779 A, 2020.07.28

CN 113394390 A, 2021.09.14

CN 111573731 A, 2020.08.25

CN 103700838 A, 2014.04.02

CN 109402387 A, 2019.03.01

US 2011217574 A1, 2011.09.08

(43) 申请公布日 2022.07.01

(73) 专利权人 宜宾锂宝新材料有限公司

地址 644000 四川省宜宾市翠屏区兴港路
东段2号

审查员 李梦蝶

(72) 发明人 范未峰 张珏 雷英 张彬
王政强 张郑

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463

专利代理师 刘桐亚

(51) Int. Cl.

B08B 7/02 (2006.01)

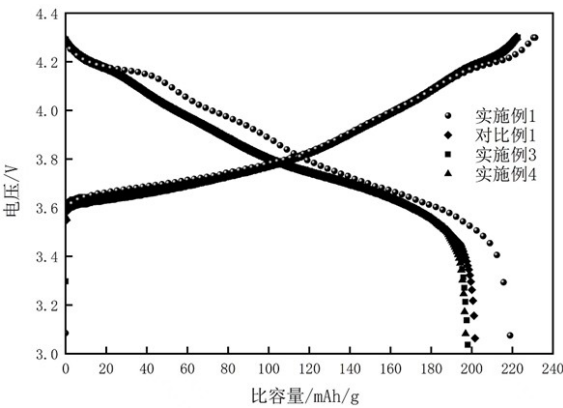
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

降低高镍正极材料表面残碱的方法及所得
材料和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种降低高镍正极材料表面残碱的方法及所得材料和应用,属于锂电材料技术领域。其包括:将高温焙烧得到的高镍正极材料在强氧化性气体存在下,于20℃-40℃下振动处理10min-60min,以降低高镍正极材料表面的残碱,其中,强氧化性气体为ClO₂、NO₂、Cl₂、Cl₂O和Cl₂O₇中的一种或几种。该方法是一种免水洗去除锂电材料表面残碱的方法,利用强氧化性物质如二氧化氯可与碱性物质反应的特性,使ClO₂在一定温度下与锂电材料上的残碱反应生成无碱性的锂盐,从而在有效降低残碱指标的同时还为锂电材料保留了有用的锂成分,对材料在后续的电化学性能提升具有明显的效果。



1. 一种降低高镍正极材料表面残碱的方法,其特征在于,其包括:将高温焙烧得到的高镍正极材料在强氧化性气体存在下,于20℃-40℃下振动处理10min-60min,以降低所述高镍正极材料表面的残碱,其中,所述强氧化性气体为 ClO_2 、 NO_2 、 Cl_2 、 Cl_2O 和 Cl_2O_7 中的一种或几种,所述振动处理的振幅为1 mm -3mm,频率为20 Hz -40Hz。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高镍正极材料中的Li与所述强氧化性气体的摩尔比为 1:1。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述振动处理包括以下步骤:将所述高镍正极材料置于反应容器内,并将反应容器的压力降低至0.01MPa以下,再将含有强氧化性气体的混合气体通入反应容器内,保持反应容器压力为0.05MPa以下,进行振动处理。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述含有强氧化性气体的混合气体为含有强氧化性气体体积分数为1%-10%的混合气体,且所述混合气体为含有强氧化性气体与非氧化性气体的混合气体。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,还包括:停止振动后,通入氧气使容器压力恢复至正常压力,待物料温度冷却至室温后取出,所述物料直接用作电池正极材料,或将所述物料热处理后再用作电池正极材料。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述物料进行热处理时,热处理的温度为300℃-600℃,时间为3h-6h。

7. 一种根据权利要求1-6中任一项所述的方法制备得到的锂电材料。

8. 一种根据权利要求1-6中任一项所述的方法制备得到的锂电材料作为锂电池材料的应用。

降低高镍正极材料表面残碱的方法及所得材料和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电材料技术领域,具体而言,涉及一种降低高镍正极材料表面残碱的方法及所得材料和应用。

背景技术

[0002] 高残碱是锂电材料,特别是高镍类材料经常面临的一个问题,高的表面残碱是引发锂电材料电化学性能劣化和电池加工工艺(匀浆)变差的一个重要原因。当前锂电材料生产或由于生产配料失误、生产设备异常或由于材料体系配方(例如高镍比例)的需要,往往需要针对材料高残碱的问题进行处理。

[0003] 水洗是去除锂电材料高残碱的一个非常普遍的工艺方案,但由此带来工艺繁琐、材料电化学容量损失等问题也随之而来,因此,快速有效的降低锂电材料表面的残碱成为亟待解决的问题。

[0004] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种降低高镍正极材料表面残碱的方法及所得材料和应用。

[0006] 本发明是这样实现的:

[0007] 本发明提供一种降低高镍正极材料表面残碱的方法,其包括:将高温焙烧得到的高镍正极材料在强氧化性气体存在下,于20℃-40℃下振动处理10min-60min,以降低高镍正极材料表面的残碱,其中,强氧化性气体为 ClO_2 、 NO_2 、 Cl_2 、 Cl_2O 和 Cl_2O_7 中的一种或几种。

[0008] 本发明还提供一种根据上述制备方法制备得到的锂电材料。

[0009] 本发明还提供一种根据上述制备方法制备得到的锂电材料在锂电池上的应用。

[0010] 本发明具有以下有益效果:

[0011] 本发明提供一种降低高镍正极材料表面残碱的方法及所得材料和应用,其包括:将高温焙烧得到的高镍正极材料在强氧化性气体存在下,于20℃-40℃下振动处理10min-60min,以降低高镍正极材料表面的残碱,其中,强氧化性气体为 ClO_2 、 NO_2 、 Cl_2 、 Cl_2O 和 Cl_2O_7 中的一种或几种。该方法是一种免水洗去除锂电材料表面残碱的方法,利用强氧化性物质可与碱性物质反应的特性,使其在一定温度下与高镍正极材料上的残碱反应生成无碱性的锂盐,从而在有效降低残碱指标的同时还为锂电材料保留了有用的锂成分,材料在后续的电化学性能提升具有明显的效果。

附图说明

[0012] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这

些附图获得其他相关的附图。

[0013] 图1为实施例1和对比例1,3,4的首圈充放电曲线图。

具体实施方式

[0014] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0015] 本发明的目的在于提供一种降低高镍正极材料表面残碱的方法及所得材料和应用。

[0016] 为实现本发明的上述目的,特采用以下的技术方案。

[0017] 第一方面,本发明实施例提供一种降低高镍正极材料表面残碱的方法,其包括:将高温焙烧得到的高镍正极材料在强氧化性气体存在下,于20℃-40℃下振动处理10min-60min,以降低高镍正极材料表面的残碱,其中,强氧化性气体为 ClO_2 、 NO_2 、 Cl_2 、 Cl_2O 和 Cl_2O_7 中的一种或几种。

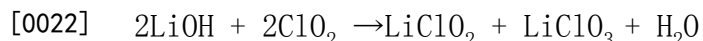
[0018] 高镍正极材料因为烧结温度较低,导致其表面的残碱量偏高,通常刚烧成的高镍正极材料的表面残碱含量在几千到一万左右,并且其表面的残碱含量随着镍含量的升高而增加,从而使高镍正极材料在空气中极易受潮吸水,造成材料在调浆时粘度变大甚至出现果冻状,加工难度较大;而且高镍正极材料表面残余的碱性物质会将水分带入电池中,对电池损耗较大,容易发生副反应使电池内阻变大,造成电池性能下降,还可能使电池出现胀气现象。

[0019] 目前,降低高镍正极材料前驱体表面残碱的一般方法都是将去离子水与高镍正极材料按一定比例混合均匀,考虑到残碱在低温下的溶解度高于常温,故一般是在5℃-10℃的低温下通过搅拌,使浮在高镍正极材料表面的残碱尽可能多的溶到水中,然后过滤,滤芯再经过干燥除去高镍正极材料中的水分,达到降低残碱的目的;但是水洗过程中低温水洗控制复杂,且成本较高,常温过滤时溶解的残碱又可能回到高镍正极材料中,导致水洗效果降低。

[0020] 针对目前采用水洗去除锂电材料高残碱的工艺繁琐、材料电化学容量损失等问题,发明人开创性的提供一种针对高残碱锂电材料的免水洗方案,其包括:将高温焙烧得到的高镍正极材料在强氧化性物质存在下,于20℃-40℃下振动处理10min-60min,以降低高镍正极材料表面的残碱,其中,强氧化性物质为 ClO_2 、 NO_2 、 Cl_2 、 Cl_2O 和 Cl_2O_7 中的一种或几种。虽然在通常情况下, Cl_2O_7 为无色易挥发的油状液体,但由于 Cl_2O_7 极易挥发,可利用其易挥发成气态的特性使其变成气体后使用。

[0021] 以强氧化性物质为 ClO_2 为例,采用 ClO_2 气体对高温烧制得到的锂电材料进行处理可以有效降低锂电材料表面的残碱的原因在于: ClO_2 在+4价态下具有强氧化能力,能与许多有机和无机化合物发生氧化还原反应,并且,二氧化氯气体极易溶于水,其溶解度约是氯气的5倍。25℃平衡时液相中二氧化氯的浓度是气相中23倍。同氯气在水中水解相反,二氧化氯在水中不能水解到任何显著的数量,反而作为溶解的气体保留在溶液中。而表面具有高残碱的锂电材料通常随着镍含量的升高而增加,使高镍正极材料在空气中极易受潮吸

水,这会极大的提高 ClO_2 气体在高镍正极材料表面的吸附量, ClO_2 在碱性溶液中会迅速发生歧化反应,生成亚氯酸根和氯酸根的混合物。并且,为了进一步提升反应速率,还将高镍正极材料在一定温度下进行振动处理,其中,涉及的反应如下:



[0023] 可见,本发明实施例提供一种全新的去除锂电材料表面残碱的方法,其不是通过水洗去除,而是通过气态物质与锂电材料表面的残碱反应转化成低碱性物质实现对表面残碱的降低,并且在有效降低残碱指标的同时还为锂电材料保留了有用的锂成分,材料在后续的电化学性能提升具有明显的效果。

[0024] 在可选的实施方式中,高镍正极材料中的Li与强氧化性气体的摩尔比为 1:1。

[0025] 在可选的实施方式中,振动处理的振幅为1mm-3mm,频率为20Hz-40Hz。

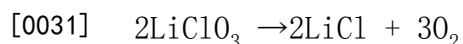
[0026] 在可选的实施方式中,振动处理包括以下步骤:将高镍正极材料置于反应容器内,并将反应容器的压力降低至0.01MPa以下,再将体积浓度为1%-10%的强氧化性气体的混合气体通入反应容器内,保持反应容器压力为0.05MPa以下,进行振动处理。

[0027] 在可选的实施方式中,强氧化性气体的混合气为强氧化性气体与非氧化性气体混合的混合气。如气态二氧化氯不稳定,受热或遇光易分解成氧气和氯气,引起爆炸;遇到有机物等能促进氧化作用的物质时也可产生爆炸。气体二氧化氯用空气冲稀到 10%(V/V)以下的浓度时较为安全。

[0028] 在可选的实施方式中,还包括:停止振动后,将温度冷却至室温取出物料,将物料直接用作电池正极材料,或将物料热处理后再用作电池正极材料。

[0029] 在可选的实施方式中,热处理的温度为300℃-600℃,时间为3h-6h。

[0030] 以强氧化性气体为 ClO_2 为例,将振动处理降至室温的物料继续进行高温二烧,可使前期 ClO_2 与高镍正极材料表面的残碱反应生成的 LiClO_3 在高温下进一步分解形成 LiCl 并放出氧气,释放的氧气能进一步提升高镍正极材料的表面氧化态,残留的微量 LiCl 则也是电解液中常用的一种添加剂,并不对材料的性能产生不利影响。涉及的反应如下:



[0032] 第二方面,本发明实施例还提供一种根据上述的制备方法制备得到的锂电材料。

[0033] 第三方面,本发明实施例还提供一种根据上述的制备方法制备得到的锂电材料在锂电池上的应用。

[0034] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0035] 本发明实施例提供一种有效降低锂电材料表面残碱的方法,以强氧化性气体为 ClO_2 为例,具体步骤如下:

[0036] (1)、将高残碱锂电材料置于具有振动功能的密闭容器内,并将压力降低至0.01MPa以下;

[0037] (2)、采用含1%-10%比例的 ClO_2 混合气体通入容器内,保持容器压力为0.05MPa以下;

[0038] (3)、将温度调节到20℃-40℃,开启进行振动处理10min-60min,振幅设置为1mm-3mm,频率为20Hz-40Hz;

[0039] (4)、根据处理目标产物的残碱值确定 ClO_2 的总投入量,具体计算方式为 $\text{Li}:\text{ClO}_2=1:1$ (摩尔比),这里的Li代表残碱的锂;如果受容器限制 ClO_2 投料量超过步骤2规定的浓

度,可采用分批次补充方式等容器内 ClO_2 降低到初始浓度的25%左右时再进行补充。

[0040] (5)、停止振动,通入氧气使容器压力恢复到正常压力,将温度冷却至室温后取出得到目标产物;

[0041] (6)、处理的物料可直接用于电池正极材料使用,也可以进一步热处理后再用于电池正极材料。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例提供一种锂电正极材料,其制备方法如下:

[0044] 将三元材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 置于真空容器中排出三元材料孔隙内部的气体,随后使真空容器处内的温度调节到 30°C ,处于振幅为2mm、频率为30Hz的振动状态,通入10%比例的 ClO_2 混合气体, ClO_2 的含量与残碱中的锂摩尔比为1:1,振动处理30min。

[0045] 停止振动,通入氧气使容器压力恢复至常压,冷却至室温后取出目标产物。

[0046] 随后,再于 300°C 的条件下热处理4h。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例提供一种锂电正极材料,其制备方法如下:

[0049] 将三元材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 置于真空容器中排出三元材料孔隙内部的气体,随后使真空容器处内的温度调节到 30°C ,处于振幅为1mm、频率为40Hz的振动状态,通入5%比例的 ClO_2 混合气体 ClO_2 的含量与残碱中的锂摩尔比为1:1,振动处理30min。

[0050] 停止振动,通入氧气使容器压力恢复至常压,冷却至室温后取出目标产物。

[0051] 随后,再于 500°C 的条件下热处理5h。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例提供一种锂电正极材料,其制备方法如下:

[0054] 将三元材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 置于真空容器中排出三元材料孔隙内部的气体,随后使真空容器处内的温度调节到 30°C ,处于振幅为3mm、频率为20Hz的振动状态,通入1%比例的 ClO_2 混合气体 ClO_2 的含量与残碱中的锂摩尔比为1:1,振动处理30min。

[0055] 停止振动,通入氧气使容器压力恢复至常压,冷却至室温后取出目标产物。

[0056] 随后,再于 600°C 的条件下热处理3h。

[0057] 实施例4

[0058] 本实施例提供一种锂电正极材料,其制备方法如下:

[0059] 将三元材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 置于真空容器中排出三元材料孔隙内部的气体,随后使真空容器处内的温度调节到 30°C ,处于振幅为2mm、频率为30Hz的振动状态,通入1%比例的 ClO_2 混合气体 ClO_2 的含量与残碱中的锂摩尔比为1:1,振动处理30min。

[0060] 停止振动,通入氧气使容器压力恢复至常压,冷却至室温后取出目标产物。

[0061] 随后,再于 300°C 的条件下热处理4h。

[0062] 实施例5

[0063] 本实施例提供一种锂电正极材料,其制备方法如下:

[0064] 将三元材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 置于真空容器中排出三元材料孔隙内部的气体,随后使真空容器处内的温度调节到 30°C ,处于振幅为2mm、频率为30Hz的振动状态,通入10%比例的 Cl_2O 混合气体, Cl_2O 的含量与残碱中的锂摩尔比为1:1,振动处理30min。

[0065] 停止振动,通入氧气使容器压力恢复至常压,冷却至室温后取出目标产物。

[0066] 随后,再于300℃的条件下热处理4h。

[0067] 对比例1

[0068] 本对比例与实施例1的区别在于:直接采用水洗的方式去除表面的残碱,其余条件相同。

[0069] 对比例2

[0070] 与实施例 1 的步骤相似,不同之处仅在于:振动处理的温度为80℃,其余条件相同。

[0071] 对比例3

[0072] 与实施例 1 的步骤相似,不同之处仅在于:振幅设置为5mm,频率设置为60Hz,其余条件相同。

[0073] 对比例4

[0074] 与实施例 1 的步骤相似,不同之处仅在于: ClO_2 的含量与残碱中的锂摩尔比为1:5,其余条件相同。

[0075] 对比例5

[0076] 与实施例 1 的步骤相似,不同之处仅在于:震动处理时间为5min,其余条件相同。

[0077] 测试结果

[0078] 对实施例1-5对比例1-5所得的正极材料参考《GB/T1717 颜料水悬浮液pH值的测定》和《GBT4348.1-2013 工业用氢氧化钠 氢氧化钠和碳酸钠含量的测定》测材料碱含量,其结果如表1所示。

[0079] 表1

	碱含量		pH
	LiOH (%)	Li_2CO_3 (%)	
实施例 1	0.0592	0.0606	11.08
实施例 2	0.0683	0.1039	11.12
实施例 3	0.1309	0.0851	11.53
实施例 4	0.0661	0.0739	11.10
实施例 5	0.0659	0.0744	11.09
对比例 1	0.0095	0.0151	10.98
对比例 2	0.4213	0.2754	11.84
对比例 3	0.3484	0.1977	11.79
对比例 4	0.1188	0.2311	11.67
对比例 5	0.3165	0.3342	11.99

[0081] 由表1以看出:采用实施例1-5中的方法可以有效降低高镍材料表面的残碱含量。对比例1采用传统的水洗降碱方式,虽然能对材料表面的残碱进行洗脱,明显降低了材料的表面残碱,但由于高镍本身对水的敏感性,水洗工艺过程中的水浸泡处理导致表面状态的

变化,导致材料在循环性能方面发生了明显的下降。而对比例2-5中,采用不同于本发明实施例的实验条件,均不能有效的降低材料表面的残碱含量。

[0082] 此外,将本发明实施例和对比例所得三元材料、导电炭黑Super P、粘结剂PVDF按90:5:5的质量比例制备成极片。具体过程如下:在NMP中加入PVDF搅拌使之溶解形成胶液。将胶液、导电炭黑Super P、三元材料一并加入到脱泡机中进行电池浆料制备;在涂布机上将浆料均匀的涂在铝箔上做成极片,单面面密度控制在8-12mg/cm²左右烘干后用于制备电池。

[0083] 扣式电池测试方法为:将涂好单面的极片放入温度为105℃真空干燥箱中真空干燥12小时,取出极片在辊压机上滚压,备用。电池装配在充氩气的手套箱中进行,电解液为1M LiPF₆EC:DEC:DMC=1:1:1(体积比),金属锂片为对电极。电池型号:2025。

[0084] 在电池测试柜中测试:

[0085] 1) 比容量测试,0.1C恒流充电至4.3V,静置5min;0.1C恒流放电至3.0V,该放电比容量即为该三元材料的比容量。

[0086] 2) 高温循环性能测试,完成上述1)测试后,在25℃恒温箱中,采用1C恒流充电至4.3V,静置5min;0.2C恒流放电至3.0V;然后再次重复上述步骤完成50次循环。

[0087] 对采用实施例1-5以及对比例1-5制得的三元材料组装得到的锂电池进行性能测试,其结果如表2所示。

[0088] 表2

[0089]

	电池性能
实施例 1	初始 放电 比容量 219 mAh/g , 25℃ 下 循环 50 次后容量保持率≥ 98%
实施例 2	初始 放电 比容量 215 mAh/g , 25℃ 下 循环 100 次后容量保持率≥ 92 %
实施例 3	初始 放电 比容量 214 mAh/g , 25℃ 下 循环 50 次后容量保持率≥ 98%
实施例 4	初始 放电 比容量 216 mAh/g , 25℃ 下 循环 100 次后容量保持率≥ 93 %
实施例 5	初始 放电 比容量 219 mAh/g , 25℃ 下 循环 50 次后容量保持率≥ 98%
对比例 1	初始 放电 比容量 203 mAh/g , 25℃ 下 循环 50 次后容量保持率约为 90 %
对比例 2	初始 放电 比容量 205 mAh/g , 25℃ 下 循环 50 次后容量保持率约为 88 %
对比例 3	初始 放电 比容量 198 mAh/g , 25℃ 下 循环 50 次后容量保持率约为 90 %
对比例 4	初始比容量 197 mAh/g , 25℃ 下 循环 50 次后容量保持率≥ 90 %
对比例 5	初始比容量 189 mAh/g , 25℃ 下 循环 100 次后容量保持率约 80 %

[0090] 由表2可以看出:采用实施例1-5制得的三元材料组装的锂电池较对比例1-5制得的三元材料组装的锂电池具有更优的电性能指标。与直接使用气相C10₂的降低残碱的方式相比,对比例1使用直接采用水洗的方式,会将材料中的锂洗去,导致材料贫锂,最终材料的性能提升有限,比容量指标稍低。对比例2因振动处理的温度过高,导致C10₂分解,进而导致降低残碱性能不好。对比例3因震动频率和振幅过高,影响了材料本身颗粒的完整性,导致材料的电化学性能下降。对比例4中的C10₂含量较少,从而无法充分降低表面残碱,致使表面还存在大量残碱,影响了电化学性能。对比例5中的震动时间太短,导致残碱不能被充分反应转化为低碱性物质,容量损失严重。

[0091] 实施例1与对比例1,3,4的倍率性能对比情况见图1,使用传统的水洗方式,过少的C10₂和太剧烈振动频率,均对材料的倍率性能产生了不良影响:对比例1传统的水洗方式导致材料表面的锂过渡消耗,对材料的倍率性能受到了影响;对比例3过高的振幅和频率,导

致材料二次球的形貌破裂;对比例4不足量的 ClO_2 降低表面残碱有限,这对材料倍率性能的提升都造成了消极影响。

[0092] 综上,本发明实施例提供一种有效降低锂电材料表面残碱的方法及所得材料和应用,其包括:将高温焙烧得到的高镍正极材料在强氧化性气体存在下,于 20°C - 40°C 下振动处理10min-60min,以降低高镍正极材料表面的残碱,其中,强氧化性气体为 ClO_2 、 NO_2 、 Cl_2 、 Cl_2O 和 Cl_2O_7 中的一种或几种。该方法是一种免水洗去除锂电材料表面残碱的方法,利用强氧化性气体如二氧化氯可与碱性物质反应的特性,使 ClO_2 在一定温度下与锂电材料上的残碱反应生成无碱性的锂盐,从而在有效降低残碱指标的同时还为锂电材料保留了有用的锂成分,对材料在后续的电化学性能提升具有明显的效果。

[0093] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

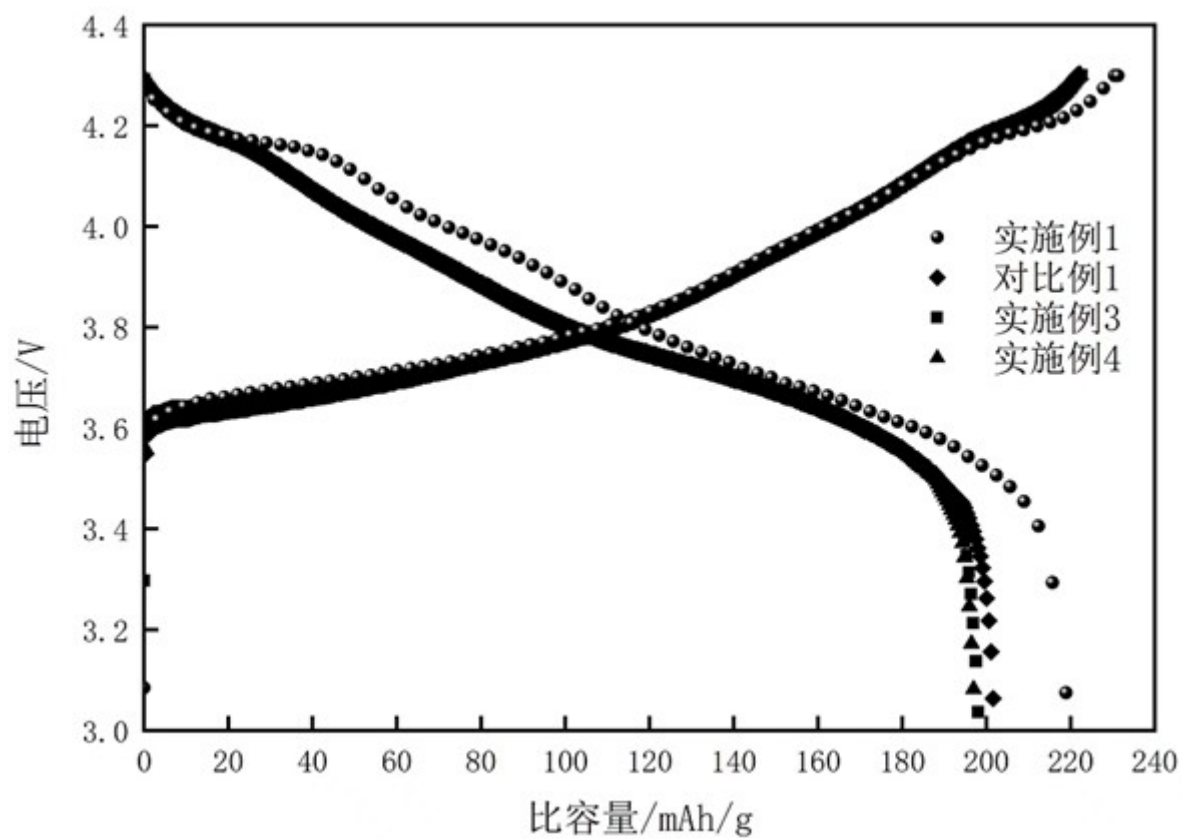


图1