

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2016年11月17日 (17.11.2016)



(10) 国际公布号  
WO 2016/180288 A1

- (51) 国际专利分类号:  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/081350
- (22) 国际申请日: 2016年5月6日 (06.05.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510233112.6 2015年5月8日 (08.05.2015) CN
- (71) 申请人: 广州锂宝新材料有限公司 (GUANGZHOU LIBODE NEW MATERIAL CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省广州花都新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。
- (72) 发明人: 吴层 (WU, Ceng); 中国广东省广州市花都区新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。 谭潮涛 (TAN, Chaopu); 中国广东省广州市花都区新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。 严亮 (YAN, Liang); 中国广东省广州市花都区新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。 黄殿华 (HUANG, Dianhua); 中国广东省广

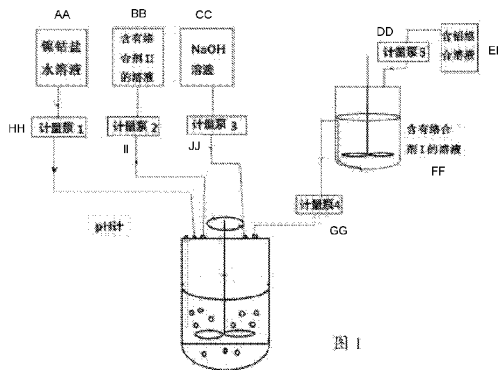
州市花都区新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。 陈瑞祥 (CHEN, Ruixiang); 中国广东省广州市花都区新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。 张郑 (ZHANG, Zheng); 中国广东省广州市花都区新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。 袁昌杰 (YUAN, Changjie); 中国广东省广州市花都区新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。 骆宏钧 (LUO, Hongjun); 中国广东省广州市花都区新华街镜湖大道8号G4, Guangdong 510805 (CN)。

- (74) 代理人: 北京市中伦律师事务所 (ZHONG LUN LAW FIRM); 中国北京市朝阳区建国门外大街甲6号SK大厦31层, Beijing 100022 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: METHODS METHOD FOR PREPARING NICKEL-COBALT-ALUMINUM PRECURSOR MATERIAL AND OR POSITIVE ELECTRODE MATERIAL WITH GRADIENT DISTRIBUTION OF ALUMINUM ELEMENT

(54) 发明名称: 制备具有铝元素梯度分布的镍钴铝前驱材料和正极材料的方法



AA AN AQUEOUS SOLUTION OF A NICKEL SALT AND A COBALT SALT  
 BB A SOLUTION CONTAINING A COMPLEXING AGENT II  
 CC A NaOH SOLUTION  
 DD A METERING PUMP  
 EE A COMPLEXING SOLUTION CONTAINING ALUMINUM  
 FF A SOLUTION CONTAINING A COMPLEXING AGENT I  
 GG PH METER

(57) Abstract: Provided are methods a method for preparing a nickel-cobalt-aluminum precursor material and/or a positive electrode material with a gradient distribution of aluminum element. The precursor material and/or the positive electrode material based on the precursor material prepared by the methods are method of sphere or sphere-like shape in which the distribution of the aluminum element is changed in a gradient manner, and the particle size distribution is uniform. The synthesized material has a high tap density, is not sensitive to ambient carbon dioxide and moisture, and has a good processability, a high specific capacity and a good stability property.

(57) 摘要: 一种制备具有铝元素梯度分布的镍钴铝前驱材料和正极材料的方法。所述方法所制备的前驱材料和基于所述前驱材料的正极材料为铝元素分布呈梯度变化的球形或类球形, 粒度分布均匀。所合成的材料振实密度高, 对环境二氧化碳和水分不敏感, 加工性能好, 比容量高, 稳定特性好。



WO 2016/180288 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,  
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG)。

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区  
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,  
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

# 说明书

制备具有铝元素梯度分布的镍钴铝前驱材料和正极材料的方法

## 技术领域

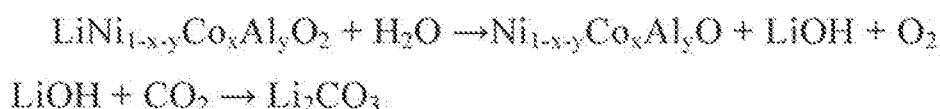
本发明涉及锂离子电池制造领域，具体地涉及制备具有铝元素梯度分布的镍钴铝前驱材料和正极材料的方法。

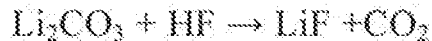
## 背景技术

目前，锂离子电池已经广泛地用于各种移动式电子产品和电动工具领域中，而正极材料是锂离子电池中提高能量密度、安全性以及降低成本的关键。进一步提高材料的功率密度、能量密度和改善安全性能是当今锂离子电池正极材料的发展方向。

在  $\text{LiCoO}_2$  的诸多替代候选材料中， $\text{LiNiO}_2$  因其高容量、低成本、少污染而受到人们的关注；而  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  除了具有  $\text{LiNiO}_2$  高比容量、低成本的优势之外，还具有较好的循环性能， $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  能发挥出  $190\text{mAh/g}$  的比容量，但是镍钴二元材料的稳定性仍然达不到现阶段 3C（家电、计算机、通讯）电子产品和动力电池对材料的要求。

体相掺杂和表面包覆是改善镍系材料稳定性的最主要方法。以镍钴铝材料为代表的掺铝材料， $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  作为  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiAlO}_2$  三者的类质同像固溶体，同时具备了能量密度高，热稳定性好，价廉环保等优点，已经成为 3C 领域和动力电池领域的高端储能材料。但是，由于三价镍的热力学不稳定性，致使 NCA（镍钴铝酸锂材料）合成困难，二价镍离子难以氧化成三价，需要在纯氧气气氛下才能氧化完全。此外，由于 NCA 吸水性强，存在下式中的反应，电池生产需要在 10% 湿度以下条件才能正常生产。由于 NCA 容易放出  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等，电池容易气胀，最好采用 18650 型圆柱电池生产。





鉴于该材料本身的结构特性导致制备结构稳定的 NCA 材料和镍钴铝锂电池的条件非常苛刻。目前，国内生产的镍钴铝锂正极材料仍然存在充放电过程中容量衰减较快、倍率性能不好和储存性能极差等缺陷。为此，为了迎合温和的生产工艺，制备性能优越的镍钴铝材料，有必要开发新型的镍钴铝前驱体。

在镍钴铝酸锂正极材料的制备过程中，因为受到煅烧制度的限制， $\text{Al}^{3+}$  离子在  $\sim 750^\circ\text{C}$  下很难与 Ni-Co 形成固溶体而很少用单独镍、钴、铝原料固相混合烧结的方法。目前普遍认为  $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_2$  是制备高性能镍钴铝的最佳前驱体。共沉淀法是制备  $\text{LiNiCoAlO}_2$  及其表面修饰的一种简单，实用的方法。Ni、Co 和 Al 的共沉淀，关键是克服  $\text{Al}^{3+}$  易水解单独沉淀，难与镍钴元素形成单一结构的前驱体，无法形成高密度球形镍钴铝材料。针对  $\text{Al}^{3+}$  易水解问题，专利 CN103094546A 和 CN103553152A 提出了以单独配制铝的络合溶液为铝源，采用并流加料方式和镍钴盐溶液、氢氧化钠溶液和氨溶液通过控制结晶制备球形镍钴铝的方法。但是该方法存在如下问题：1、制备的镍钴铝前驱体中往往残留大量的硫酸根离子不易洗涤脱除；2、CN103553152A 的 5%wt~15%wt 氢氧化钠溶液陈化处理有利于硫的脱除，但是在洗涤过程中往往会导致表面铝元素的流失，造成制备的材料表面缺铝而对正极材料的储存性能、加工性能和电化学循环稳定性不利。提高铝的掺杂量可以提高材料的循环稳定性、安全性能及加工性能和储存性能，然而大量的轻金属元素铝的引入会导致材料本身真密度的降低，导致材料体积能量密度的降低，并且没有电活性的 Al 元素的引入必然导致材料本身能量密度的降低。所以，在较低的 Al 掺杂量的情况下制备出高能量密度、高稳定性、优良的储存性能和加工性能成为了一个研究热点。

韩国汉阳大学 Yang-Kook Sun 早在 2008 年就开发出了新型的梯度锂离子电池材料，该材料的内核是镍含量较高的镍钴锰三元材料，外面包覆层为镍含量逐渐降低而锰和钴含量逐渐升高的镍钴锰材料。这种特殊的正极材料表现出了高能量密度、长寿命和很好的安全性能。国内也有

不少文献和专利报道了掺杂元素 (Ni、Co、Mn、Mg、Al、Ti、Zr 等) 梯度变化的锂离子电池正极材料的制备方法。其中 CN102214819 A、CN 103078109 A 和 CN 103715424 A 等发明专利中均包含了共沉淀法制备 Al 元素梯度分布的氢氧化物前驱体。但是其方法均为铝盐溶液逐渐加入混合镍钴混合盐溶液中以控制镍钴铝混合盐溶液中铝浓度逐渐变化而制备具有铝元素梯度变化的氢氧化物前驱体。其所用的氨络合体系中,  $Al^{3+}$  几乎不和氨络合,  $Al^{3+}$  很容易水解单独形成胶体而达不到  $Al^{3+}$  元素在镍钴锰氢氧化物中的梯度掺杂, 不利于制备高密度球形梯度掺铝前驱体。

### 发明内容

本发明提供一种采用共沉淀法制备球形氢氧化镍钴铝前驱材料的方法, 以及基于该方法的梯铝型锂离子电池锂镍钴铝氧正极材料的制备方法, 以便克服和避免已有技术的缺点和不足, 提供一种简单易行, 条件易于控制, 能够合成具有优良的电化学性能、优越的加工性能和储存性能的梯铝型锂离子电池锂镍钴铝氧正极材料的制备方法。

根据本发明的第一方面, 提供一种采用共沉淀法制备球形氢氧化镍钴铝前驱材料的方法, 所述方法包括以下步骤:

- a) 配制镍盐和钴盐混合的镍钴盐水溶液、含有络合剂 I 的溶液、含有络合剂 II 的溶液和氢氧化钠溶液, 并将铝盐与络合剂 I 混合配制成含铝络合溶液;
- b) 在反应釜中预先加入含有所述络合剂 II 的底液;
- c) 将所述镍钴盐水溶液、所述含有络合剂 I 的溶液、所述含有络合剂 II 的溶液、所述含铝络合溶液和所述氢氧化钠溶液加入不断搅拌的所述反应釜中沉淀反应获得所述前驱材料, 其中所述镍钴盐水溶液、所述含有络合剂 II 的溶液和所述氢氧化钠溶液各自以恒定流速流加加入所述反应釜中, 所述含铝络合溶液和所述含有络合剂 I 的溶液以以下方式加入: 将所述含铝络合溶液以恒定流速流加加入固定体积的所述含有络合剂 I 的溶液中与所述含有络合剂 I 的溶液混合, 同时将所述含铝络合溶液与所述含有络合剂 I 的溶液的混合溶液以恒定流速流加加入所述反应釜, 从而

使得所述混合溶液中铝浓度逐渐增加。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述镍盐为硫酸镍、氯化镍、醋酸镍和硝酸镍中的一种或几种。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述钴盐为硫酸钴、氯化钴、醋酸钴和硝酸钴中的一种或几种。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述的络合剂 I 为三乙醇胺、氯化铵、柠檬酸、草酸、乙二胺四乙酸钠和氢氧化钠中的一种或几种。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述的络合剂 II 为氨水、三乙醇胺、氯化铵、柠檬酸、草酸、乙二胺四乙酸钠中的一种或几种。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述的铝盐为硝酸铝、硫酸铝或醋酸铝中的一种或几种。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述镍钴盐水溶液中镍盐与钴盐的摩尔比为 1-19，例如所述镍钴盐水溶液中镍盐与钴盐的摩尔比可以为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18 或 19。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述镍钴盐水溶液中镍盐和钴盐的总浓度为 0.2~2.5mol/L，例如所述镍钴盐水溶液中镍盐和钴盐的总浓度可以为 0.2mol/L、0.4mol/L、0.6mol/L、0.8mol/L、1.0mol/L、1.2mol/L、1.4mol/L、1.6mol/L、1.8mol/L、2.0mol/L、2.2mol/L 或 2.5mol/L。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述氢氧化钠溶液的浓度为 2~10mol/L，例如所述氢氧化钠溶液的浓度可以为 2mol/L、3mol/L、4mol/L、5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L、9mol/L 或 10mol/L。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述含铝络合溶液中铝元素和所述络合剂 I 的摩尔比为 1:0.01~20.0，例如所述含铝络合溶液中铝元素和所述络合剂 I 的摩尔比可以为 1:0.01、1:0.05、1:0.1、1:0.2、1:0.3、1:0.3、1:0.4、1:0.5、1:0.6、1:0.7、1:0.8、1:0.9、1:1.0、1:1.5、1:2.0、1:2.5、1:3.0、1:3.5、1:4.0、1:4.5、1:5.0、1:5.5、1:6.0、1:6.5、1:7.0、1:7.5、1:8.0、1:8.5、1:9.0、1:10.0、1:11.0、1:12.0、1:13.0、1:14.0、1:15.0、1:16.0、1:17.0、1:18.0、1:19.0 或 20.0。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述底液中络合剂 II 的浓度为 0.3~2mol/L，例如所述底液中络合剂 II 的浓度可以为 0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L、0.9mol/L、1.0mol/L、1.1mol/L、1.2mol/L、1.3mol/L、1.4mol/L、1.5mol/L、1.6mol/L、1.7mol/L、1.8mol/L、1.9mol/L 或 2.0mol/L。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述底液的 pH 为 10~12，例如所述底液的 pH 可以为 10、10.2、10.4、10.6、10.8、11、11.2、11.4、11.6、11.8 或 12。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述镍钴盐水溶液，所述含有络合剂 II 的溶液、所述氢氧化钠溶液和所述混合溶液流加加入所述反应釜的流速比为 1: (0.05~50) : (0.1~10) : (0.01~100)。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述含铝络合溶液流加加入固定体积的所述含有络合剂 I 的溶液中的流速为 0.1mL/min~2000mL/min。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述反应釜中的搅拌速度为 50~1000 转/分钟。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述步骤 c) 中的反应温度为 20~80°C。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述步骤 c) 中的反应时间为 5 至 100 小时。

根据本发明的第二方面，提供了一种梯铝型锂离子电池镍钴铝氧正极材料的制备方法，所述方法包括：

- 1) 采用如第一方面中所述的方法制备球形氢氧化镍钴铝前驱材料；
- 2) 将步骤 1) 获得的所述前驱材料洗涤、过滤和干燥；
- 3) 将所述前驱材料与氢氧化锂均匀混合后，置于氧气气氛炉中煅烧，冷却至室温后获得所述梯铝型锂离子电池复合正极材料。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述步骤 2) 包括：将所述前驱材料用 20~80°C、浓度为 3~30wt% 的氯化钠溶液搅拌清洗 10~60min；b) 采用 20~80°C 的去离子水清洗沉淀数次，至最终 pH 值低于 10；c) 将清洗后的湿料置于于 60~150°C 下干燥 6~60h。

根据本发明的一实施方式，所述方法中所述步骤3)包括：将清洗干燥后的前驱材料与氢氧化锂均匀混合，于氧气气氛炉中于650~850℃煅烧10~30 h，冷却至室温后获得梯铝型锂镍钴铝氧正极材料。

本发明针对 $Al^{3+}$ 易水解问题，提出了以单独配制铝的络合溶液为铝源，铝源溶液逐渐加入中间溶液（即含有络合剂I的溶液）中使得混合后的溶液中铝的浓度逐渐增加，将铝浓度逐渐增加的混合溶液、镍钴盐溶液、氢氧化钠溶液和络合剂溶液并流加入方反应釜中连续反应，从而使前驱体中铝元素从球心到球面具有梯度分布。该方法制备的球形镍钴铝材料中，掺杂铝元素的浓度从核心到球面连续增加，表面铝含量甚至可以达到100%。这样的前驱体制备出的 $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ 掺杂铝元素浓度从核心到球面连续增加，表面铝含量甚至可以达到100%，不仅改善了锂离子在材料本体里面的扩散性能，也从根本上解决了材料在空气中和电解液中的稳定性能，并且可以减少掺铝量以提高材料的能量密度。采用本发明的方法制备了一系列的镍基梯度掺铝复合材料： $LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ 和 $LiNi_{0.87}Co_{0.10}Al_{0.03}O_2$ 等等，所制备的材料均表现出了高能量密度、高安全稳定性和优越的加工性能。

因此，本发明提供的采用共沉淀法制备球形氢氧化镍钴铝前驱材料的方法，以及基于该方法的梯铝型锂离子电池锂镍钴铝氧正极材料的制备方法具有多个有益技术效果：（1）采用本发明的方法制备的梯度型球形氢氧化镍钴铝前驱材料以及正极材料，铝的浓度按径向从核向颗粒表面逐渐增大，在最表面浓度最大，可能高达100%；（2）本发明的方法能够通过严格控制体系条件，实现以球形氢氧化镍钴铝颗粒球心为原点向表面铝元素的均匀增加的前驱体的制备；（3）采用本发明的方法制备的梯度型球形氢氧化镍钴铝前驱材料以及正极材料，防潮性能显著提高，有效避免三价镍的分解，材料的制备与应用中对湿度敏感性都大大降低，有利于NCA材料以及相关电池的制造；（4）与现有方法相比，本发明中的一些实施方式中还增加了NaCl脱硫洗涤步骤，在降低前驱体中有效元素的流失的同时提高有害杂质的脱除，利于制备高稳定性的锂镍钴铝酸



锂正极材料；（5）通过该方法制备得到的镍钴铝酸锂电池正极材料，具有电化学性能稳定、能量密度大、倍率性能好、安全性高、温度、湿度敏感性低、加工性能优良等特点，可以用来制备满足电子产品及电动汽车所需的动力电池；（6）通过控制烧结工艺，能够构建具有高稳定性表面的梯度型镍钴铝酸锂正极材料，因此，合成的产品纯度高，结晶完好，加工性能优良，电化学性能好；（7）本发明的方法简单易行，条件易于控制，绿色高效。

上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，而可依照说明书的内容予以实施，并且为了让本发明的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂，以下特举本发明的具体实施方式。

### 附图说明

通过阅读下文优选实施方式的详细描述，各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的，而并不认为是对本发明的限制。在附图中：

图1为本发明的合成方法中各原料进料方式的示意图。

图2为实施例1中制备的前驱体SEM图。

图3为实施例1中梯铝前驱体和普通共沉淀前驱体的XRD对比图。

图4为实施例1中制备的正极材料的循环性能曲线。

图5为实施例2中制备的前驱体的SEM图。

图6为实施例2中制备的正极材料与普通NCA材料的充放电曲线(6a, 0.2C和1C倍率下)对比图和循环性能曲线(6b)对比图。

### 具体实施方式

下面将更详细地描述本公开的示例性实施方式。虽然下文中显示了本公开的示例性实施方式，然而应当理解，可以以各种形式实现本公开而不应被这里阐述的实施方式所限制。相反，提供这些实施方式是为了能够更透彻地理解本公开，并且能够将本公开的范围完整的传达给本领域的技术人员。应当理解，本领域技术人员能够设想出尽管没有在本说明书中明确描述或者记

载、但是实现了本发明并且包含在本发明精神、原理与范围内的各种方法、组分以及含量。本说明书中引述的所有例子与条件性语言都是出于说明和教导的目的，以帮助读者理解发明人对现有技术做出贡献的原理与概念，并且应该被理解为不限于这些具体引述的例子与条件。此外，为了更清楚地说明，省略了对于已知方法、组分以及含量的详细描述，以不混淆本发明的描述。应理解，除非特别说明，此处描述的各实施方式中的特征可以互相组合。

#### 实施例 1:

制备 Ni+Co 离子浓度为 2mol/L 且 Ni:Co=81.5:15 的镍钴盐水溶液 45L、质量浓度 32% 的氢氧化钠溶液 30L、浓度为 14mol/L 的氨水溶液（含络合剂 II 的溶液）20L、铝元素含量为 1mol/L 的偏铝酸钠溶液（铝和氢氧根的络合溶液）（铝络合溶液）3.26L，pH=12 的氢氧化钠溶液 41.74L（含络合剂 I 的溶液）；

在 150L 反应釜中预先加入 40L 氨水，温度为 50℃， $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+)$  的浓度为 1mol/L，pH 为  $11.50 \pm 0.02$  的水溶液。其中，pH 值由 pH 计检测， $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+)$  浓度由化学滴定法检测并用浓氨水流加快慢来调整其浓度；

将所述镍钴盐水溶液（20ml/min）、30% 的氢氧化钠溶液（ $10 \pm 2 \text{ mL/min}$ ）和 14mol/L 的氨水溶液（ $4 \pm 1 \text{ mL/min}$ ）流加加入反应釜中，而偏铝酸钠溶液首先以 1.45ml/min 的流速流加加入装有体积为 41.74L 的含络合剂 I 的溶液的持续搅拌混合容器中，同时将混合后的溶液以 20ml/min 的流速流加加入反应釜中（参见图 1），反应釜中的反应温度为 50℃；

其中具体地，进料开始后，由于混合容器中含络合剂 I 的溶液体积不断减少，而偏铝酸钠溶液不断加入，混合容器中的铝元素浓度越来越高，从而进料至反应釜中的混合后的溶液中铝元素的浓度也越来越高，沉淀颗粒表面接触到的铝元素浓度也随之升高，最终获得沿着沉淀颗粒径向界面铝元素梯度分布的梯铝型氢氧化镍钴铝先驱材料。

过程中严格控制络合剂浓度、pH 值和粒度分布，镍钴盐水溶液加料完后停止反应。料浆经过 30min 陈化后，过滤母液，并用 60℃、10% 的氯化钠溶液搅拌清洗 30min，料浆经过洗涤、过滤、干燥后获得表面铝浓

度为 30at% 的  $\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$  前驱体 (其 SEM 图参见图 2), 从 SEM 图中可以看出, 前驱体形貌为球形或类球形, 粒度分布集中。将该  $\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$  与计量比的氢氧化锂均匀混合后, 置于氧气气氛炉中  $750^\circ\text{C}$  煅烧 12 h 冷却至室温获得了正极材料  $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ , XRD 检测该材料具有单一  $\alpha\text{-NaFeO}_3$  结构 (参见图 3)。该正极材料在 2.8~4.3 电压窗口充放电 0.1 C 下首次放电容量为 198 mAh/g, 1C 下放电比容量保持在 174mAh/g, 循环 300 周容量保持率  $>82\%$  (图 4 所示)。

## 实施例 2

制备 Ni+Co 离子浓度为 2mol/L 且 Ni:Co=80:15 的镍钴盐水溶液 45L、质量浓度 30% 的氢氧化钠溶液 30L、浓度为 1mol/L 的 EDTA (乙二胺四乙酸钠) 溶液 (含络合剂 II 的溶液) 10L、铝元素含量为 2mol/L 的 Al-EDTA 溶液 (铝络合溶液) 2.37L, 浓度为 0.02mol/L 的 EDTA 溶液 (含络合剂 I 的溶液) 42.63L;

在 150L 反应釜中预先加入 40L EDTA 溶液, 温度为  $50^\circ\text{C}$ , EDTA 的浓度为 0.05mol/L, pH 为  $11.20\pm 0.02$  的水溶液。其中, pH 值由 pH 计检测, EDTA 浓度由化学滴定法检测并用含络合剂 II 的溶液流加快慢来调整其浓度;

将所述镍钴盐水溶液 (20ml/min)、30% 的氢氧化钠溶液 ( $10\pm 2\text{mL}/\text{min}$ ) 和 1mol/L 的 EDTA 溶液 ( $3\pm 1\text{mL}/\text{min}$ ) 流加加入反应釜中, 而 Al-EDTA 络合溶液首先以 1.05ml/min 的流速流加加入装有体积为 42.36L 的含络合剂 I 的溶液的持续搅拌混合容器中, 同时将混合后的溶液以 20ml/min 的流速流加加入反应釜中 (参见图 1), 反应釜中的反应温度为  $50^\circ\text{C}$ , 搅拌速度为 400r/min;

过程中严格控制络合剂浓度、pH 值和粒度分布, 镍钴盐水溶液加料完后停止反应。料浆经过 30min 陈化后, 过滤母液, 并用  $60^\circ\text{C}$ 、10% 的氯化钠溶液搅拌清洗 30min, 料浆经过洗涤、过滤、干燥后获得表面铝浓度为 50at% 的  $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  前驱体 (其 SEM 图参见图 5), 从 SEM 图中可以看出, 前驱体形貌为球形或类球形, 粒度分布集中。将  $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  与计量比的氢氧化锂均匀混合后, 置于氧气气氛炉

中 750℃煅烧 12 h 冷却至室温获得了正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。该正极材料在 2.8~4.3 电压窗口充放电 0.2C 下首次放电容量为 188mAh/g, 1C 下放电比容量保持在 178mAh/g, 循环性能明显优于普通 NCA 材料(参见图 6)。

应当注意, 上述实施方式对本发明进行说明而不是对本发明进行限制, 并且本领域技术人员在不偏离所附权利要求的范围的情况下, 可设计出各种替代实施方式。所属技术领域的技术人员应该明了, 对本发明的任何改进, 对本发明所选用组分的等效替换以及辅助组分的增加、具体方式的选择等, 均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

## 权 利 要 求 书

1、一种采用共沉淀法制备球形氢氧化镍钴铝前驱材料的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

5 a) 配制镍盐和钴盐混合的镍钴盐水溶液、含有络合剂 I 的溶液、含有络合剂 II 的溶液和氢氧化钠溶液，并将铝盐与络合剂 I 混合配制成含铝络合溶液；

b) 在反应釜中预先加入含有所述络合剂 II 的溶液；

c) 将所述镍钴盐水溶液、所述含有络合剂 I 的溶液、所述含有络合剂  
10 II 的溶液、所述含铝络合溶液和所述氢氧化钠溶液加入不断搅拌的所述反应釜中沉淀反应获得所述前驱材料，其中所述镍钴盐水溶液、所述含有络合剂 II 的溶液和所述氢氧化钠溶液各自以恒定流速流加加入所述反应釜中，所述含铝络合溶液和所述含有络合剂 I 的溶液以以下方式加入：将  
15 所述含铝络合溶液以恒定流速流加加入固定体积的所述含有络合剂 I 的溶液中与所述含有络合剂 I 的溶液混合，同时将所述含铝络合溶液与所述含有络合剂 I 的溶液的混合溶液以恒定流速流加加入所述反应釜，从而使  
得所述混合溶液中铝浓度逐渐增加。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述镍盐为硫酸镍、氯化镍、醋酸镍和硝酸镍中的一种或几种。

20 3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述钴盐为硫酸钴、氯化钴、醋酸钴和硝酸钴中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述的络合剂 I 为三乙醇胺、氟化铵、柠檬酸、草酸、乙二胺四乙酸钠和氢氧化钠中的一种或  
几种。

25 5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述的络合剂 II 为氨水、三乙醇胺、氟化铵、柠檬酸、草酸、乙二胺四乙酸钠中的一种或几种。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述的铝盐为硝酸铝、硫酸铝或醋酸铝中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述镍钴盐水溶液中镍盐与钴盐的摩尔比为 1-19。

5 8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述镍钴盐水溶液中镍盐和钴盐的总浓度为 0.2~2.5mol/L。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述氢氧化钠溶液的浓度为 2~10mol/L。

10 10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述含铝络合溶液中铝元素和所述络合剂 I 的摩尔比为 1:0.01~20.0。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述底液中络合剂 II 的浓度为 0.3~2mol/L。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述底液的 pH 为 10~12。

15 13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述镍钴盐水溶液、所述含有络合剂 II 的溶液、所述氢氧化钠溶液和所述混合溶液流加加入所述反应釜的流速比为 1: (0.05~50) : (0.1~10) : (0.01~100) 。

20 14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述含铝络合溶液流加加入固定体积的所述含有络合剂 I 的溶液中的流速为 0.1mL/min~2000mL/min。

15. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述反应釜中的搅拌速度为 50~1000 转/分钟。

16. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 c) 中的反应温度为 20~80°C。

25 17. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 c) 中的反应时间为 5 至 100 小时。

18. 一种梯铝型锂离子电池锂镍钴铝氧正极材料的制备方法, 其特征在于, 所述方法包括:

1) 采用如权利要求 1-17 所述的方法制备球形氢氧化镍钴铝前驱材料;

2) 将步骤 1) 获得的所述前驱材料洗涤、过滤和干燥;

3) 将所述前驱材料与氢氧化锂均匀混合后, 置于氧气气氛炉中煅烧, 冷却至室温后获得所述梯铝型锂离子电池复合正极材料。

19. 根据权利要求 17 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 2) 包括:

5 将所述前驱材料用 20~80°C、浓度为 3~30wt% 的氯化钠溶液搅拌清洗 10~60min; b) 采用 20~80°C 的去离子水清洗沉淀数次, 至最终 pH 值低于 10; c) 将清洗后的湿料置于 60~150°C 下干燥 6~60h。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 3) 包括: 将清洗干燥后的前驱材料与氢氧化锂均匀混合, 于氧气气氛炉中  
10 于 650~850°C 煅烧 10~30 h, 冷却至室温后获得梯铝型锂镍钴铝氧正极材料。

# 说明书附图

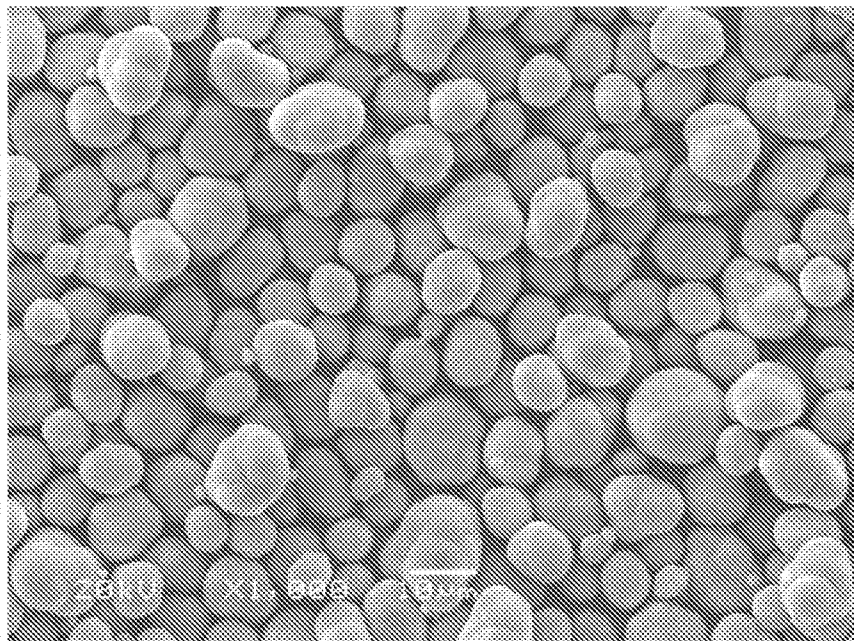
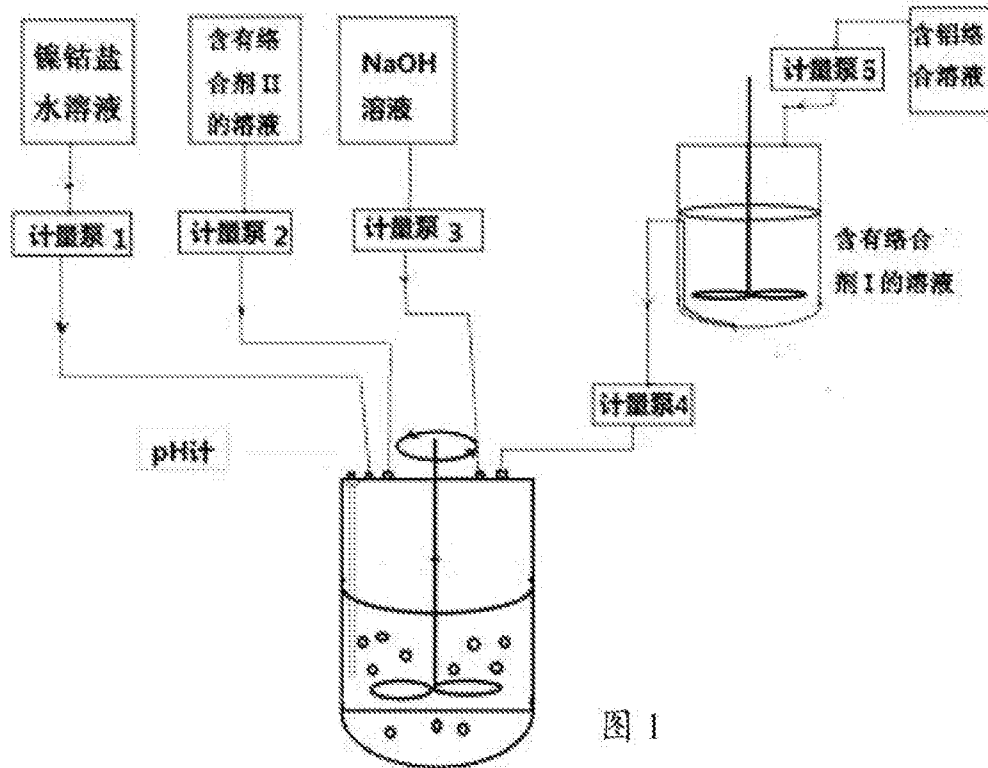


图 2



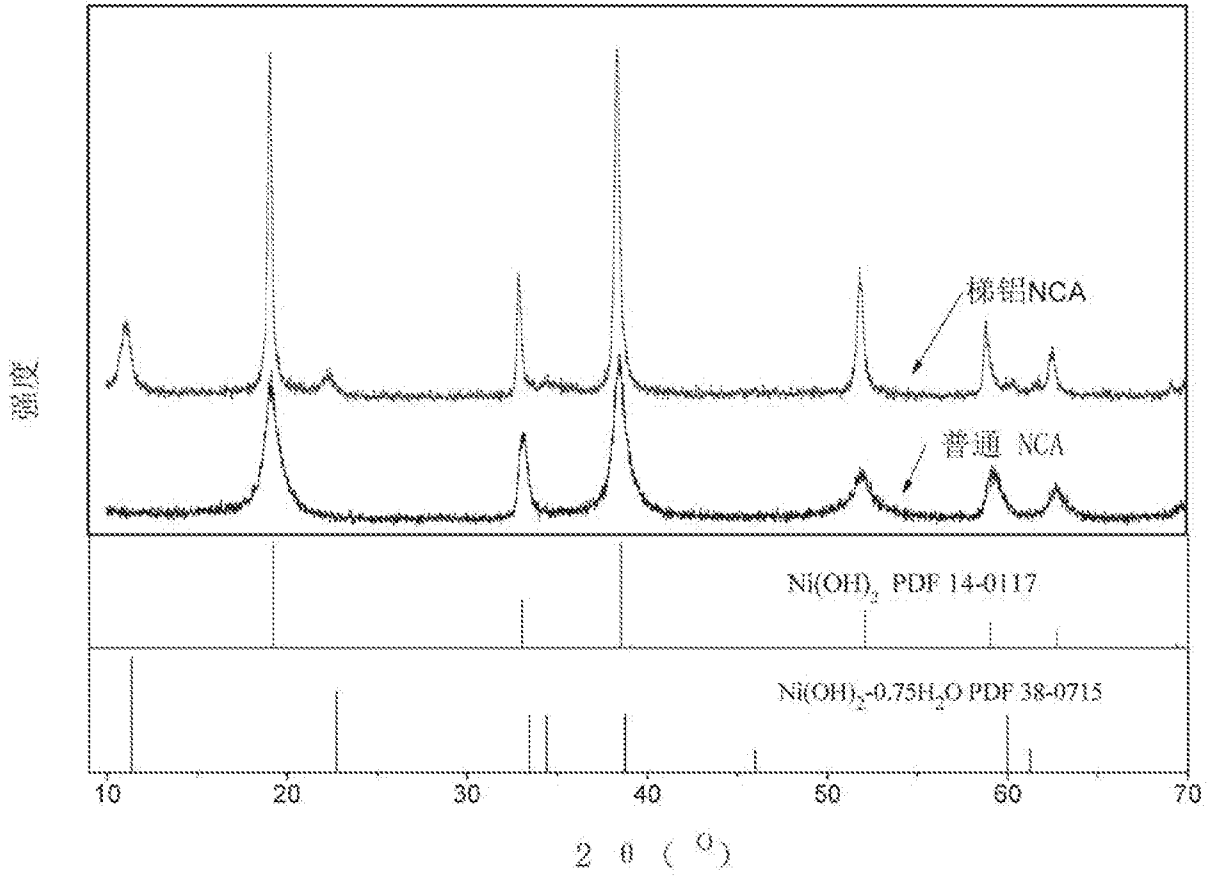


图 3

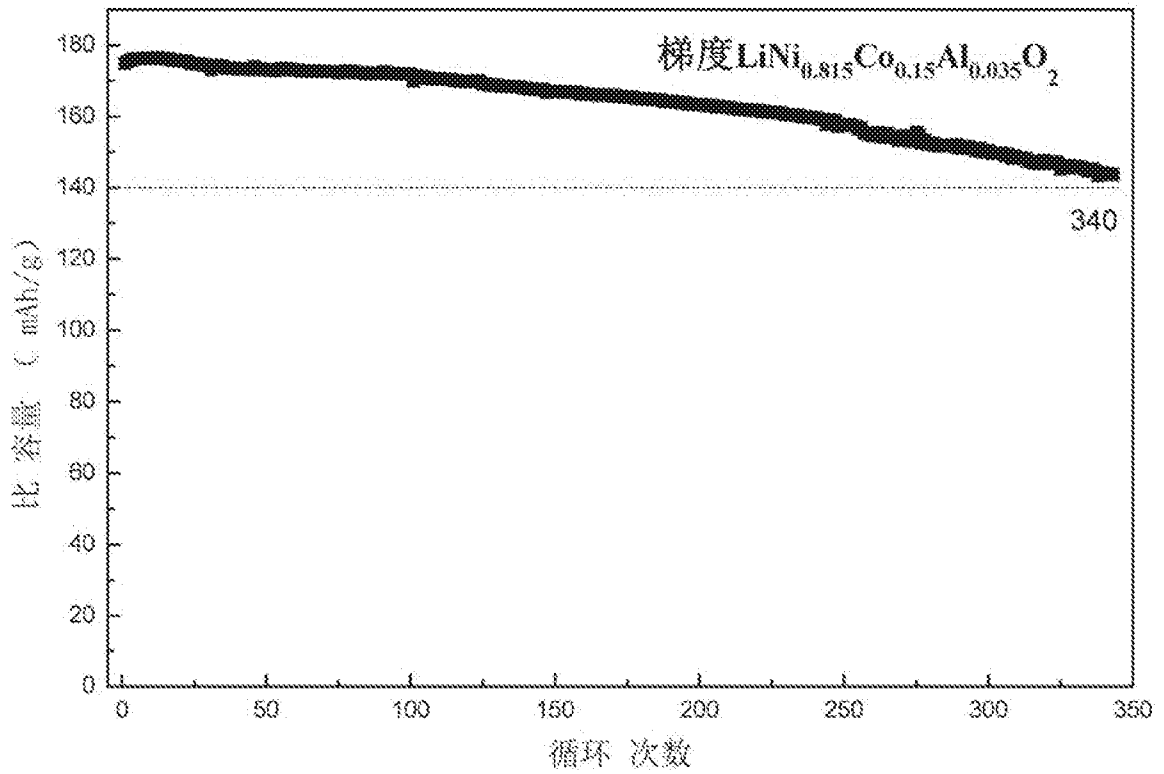


图 4

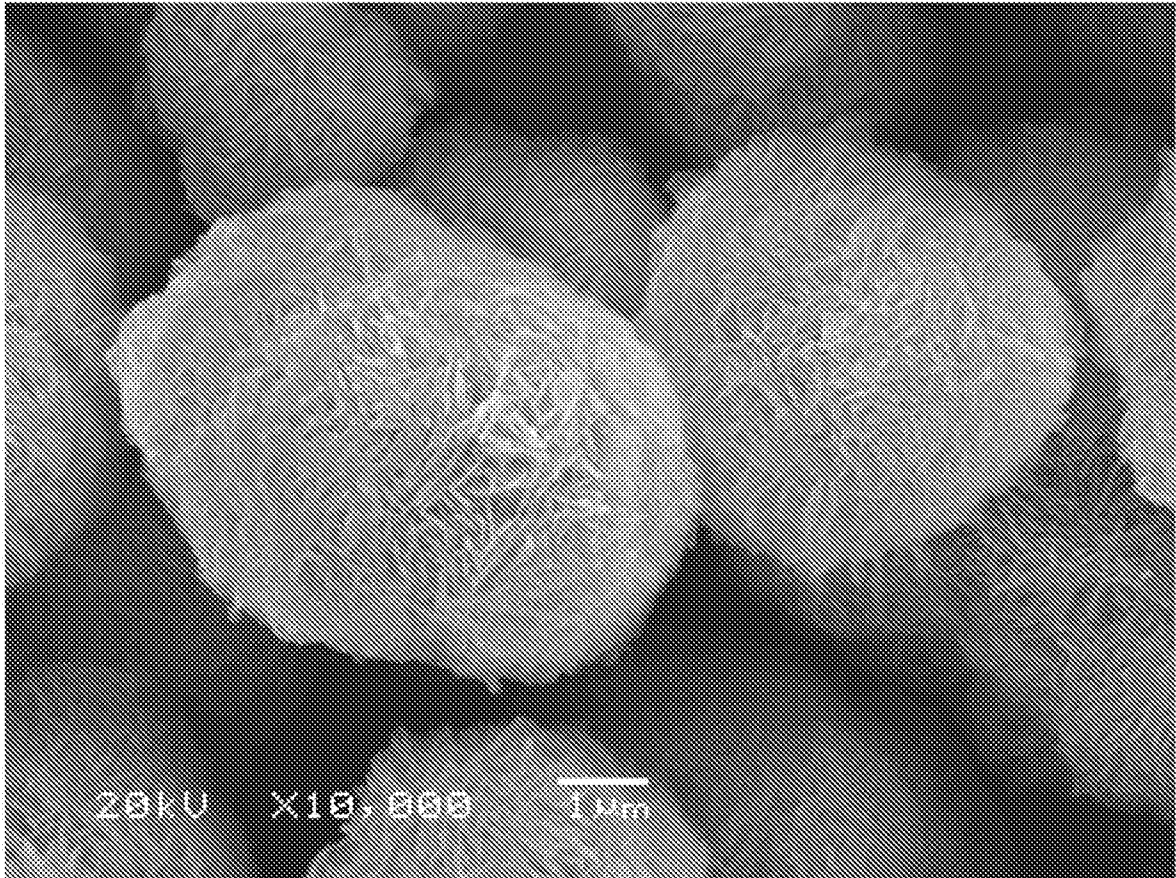


图 5

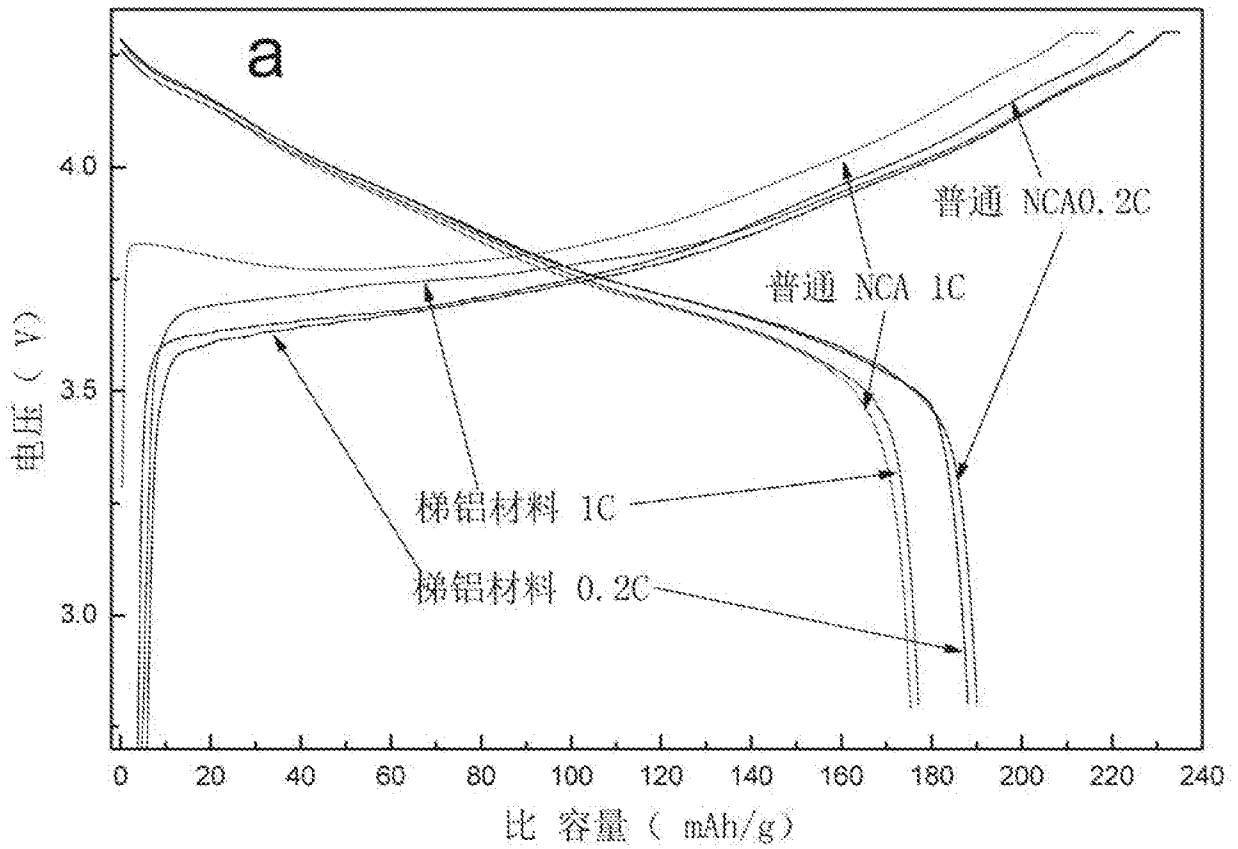


图 6a

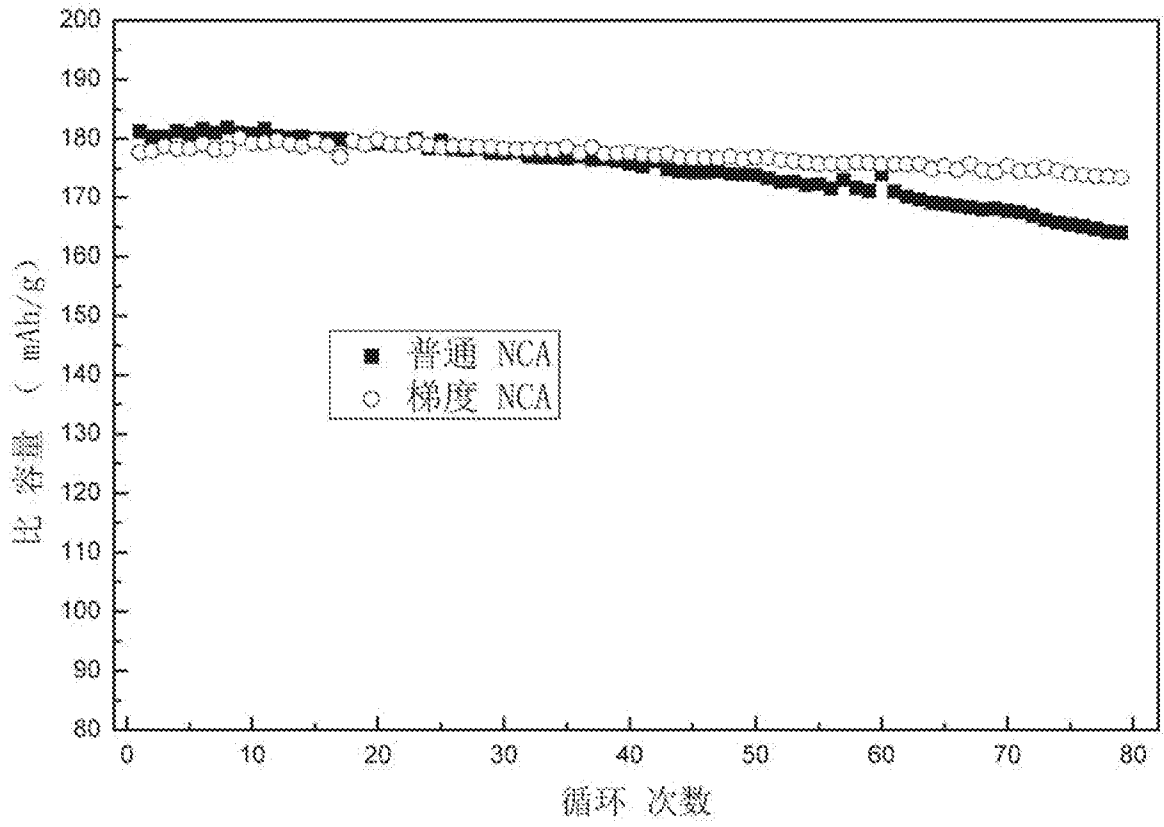


图 6b

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/081350**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525 (2010.01) i; H01M 4/1391 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: coprecipitat+, Al, aluminum, complex+, chelant, chelat+, concentration, content, ratio, proportion, increas+, decreas+, gradient

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104934595 A (GUANGZHOU LIBODE NEW MATERIAL CO., LTD.), 23 September 2015 (23.09.2015), claims 1-20	1-20
A	CN 103400973 A (GUO, Jian), 20 November 2013 (20.11.2013), description, paragraphs [0023]-[0026], and figures 1, 2-1 and 2-2	1-20
A	CN 103928673 A (CHENGDU SAIENSITE TECHNOLOGY CO., LTD.), 16 July 2014 (16.07.2014), the whole document	1-20
A	CN 103715424 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CAS), 09 April 2014 (09.04.2014), the whole document	1-20
A	CN 104134798 A (HUBEI JINQUAN NEW MATERIALS CO., LTD.), 05 November 2014 (05.11.2014), the whole document	1-20
A	WO 2007/114557 A1 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY et al.), 11 October 2007 (11.10.2007), the whole document	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">16 June 2016 (16.06.2016)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;"><b>28 June 2016 (28.06.2016)</b></p>
<p>Name and mailing address of the ISA/CN:</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;"><b>HU, Mingjun</b></p> <p>Telephone No.: (86-10) <b>62414105</b></p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/081350**

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104425815 A (NEC (CHINA) CO., LTD.), 18 March 2015 (18.03.2015), the whole document	1-20
A	CN 104409716 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 11 March 2015 (11.03.2015), the whole document	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2016/081350**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104934595 A	23 September 2015	None	
CN 103400973 A	20 November 2013	CN 103400973 B	11 November 2015
CN 103928673 A	16 July 2014	None	
CN 103715424 A	09 April 2014	None	
CN 104134798 A	05 November 2014	None	
WO 2007/114557 A1	11 October 2007	JP 4756715 B2	24 August 2011
		US 8865348 B2	21 October 2014
		JP 特开 2009-525578 A	09 July 2009
		KR 10-0822012 B1	14 April 2008
		KR 10-2007-0097923 A	05 October 2007
		US 2009/0068561 A1	12 March 2009
CN 104425815 A	18 March 2015	None	
CN 104409716 A	11 March 2015	WO 2016/065703 A1	06 May 2016

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/525 (2010.01) i; H01M 4/1391 (2010.01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 共沉淀, 铝, 络合, 螯合, 浓度, 含量, 比, 增加, 增大, 减小, 梯度, 变大, 变小, coprecipitat+, Al, aluminum, complex+, chelant, chelat+, concentration, content, ratio, proportion, increas+, decreas+, gradient</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104934595 A (广州锂宝新材料有限公司) 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23) 权利要求1-20</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103400973 A (郭建) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第[0023]-[0026]段, 附图1、2-1、2-2</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103928673 A (成都赛恩斯特科技有限公司) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103715424 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104134798 A (湖北金泉新材料有限责任公司) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2007/114557 A1 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY等) 2007年 10月 11日 (2007 - 10 - 11) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 104934595 A (广州锂宝新材料有限公司) 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23) 权利要求1-20	1-20	A	CN 103400973 A (郭建) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第[0023]-[0026]段, 附图1、2-1、2-2	1-20	A	CN 103928673 A (成都赛恩斯特科技有限公司) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文	1-20	A	CN 103715424 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 全文	1-20	A	CN 104134798 A (湖北金泉新材料有限责任公司) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 全文	1-20	A	WO 2007/114557 A1 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY等) 2007年 10月 11日 (2007 - 10 - 11) 全文	1-20
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 104934595 A (广州锂宝新材料有限公司) 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23) 权利要求1-20	1-20																					
A	CN 103400973 A (郭建) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第[0023]-[0026]段, 附图1、2-1、2-2	1-20																					
A	CN 103928673 A (成都赛恩斯特科技有限公司) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文	1-20																					
A	CN 103715424 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 全文	1-20																					
A	CN 104134798 A (湖北金泉新材料有限责任公司) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 全文	1-20																					
A	WO 2007/114557 A1 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY等) 2007年 10月 11日 (2007 - 10 - 11) 全文	1-20																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 6月 16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 6月 28日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>胡明军</p> <p>电话号码 (86-10) 62414105</p>																					

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104425815 A (日电中国有限公司) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-20
A	CN 104409716 A (中国科学院过程工程研究所) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 全文	1-20



国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/081350

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104934595	A	2015年 9月 23日	无	
CN	103400973	A	2013年 11月 20日	CN	103400973 B 2015年 11月 11日
CN	103928673	A	2014年 7月 16日	无	
CN	103715424	A	2014年 4月 9日	无	
CN	104134798	A	2014年 11月 5日	无	
WO	2007/114557	A1	2007年 10月 11日	JP	4756715 B2 2011年 8月 24日
				US	8865348 B2 2014年 10月 21日
				JP	特开2009-525578 A 2009年 7月 9日
				KR	10-0822012 B1 2008年 4月 14日
				KR	10-2007-0097923 A 2007年 10月 5日
				US	2009/0068561 A1 2009年 3月 12日
CN	104425815	A	2015年 3月 18日	无	
CN	104409716	A	2015年 3月 11日	WO	2016/065703 A1 2016年 5月 6日