



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114804235 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(21) 申请号 202210581969.7 *H01M 4/525* (2010.01)
(22) 申请日 2022.05.26 *H01M 4/505* (2010.01)
(71) 申请人 广东邦普循环科技有限公司 *H01M 4/04* (2006.01)
地址 528137 广东省佛山市三水区乐平镇 *H01M 4/131* (2010.01)
智信大道6号 *H01M 10/0525* (2010.01)
申请人 湖南邦普循环科技有限公司 *H01M 4/62* (2006.01)
(72) 发明人 余海军 谢英豪 李爱霞 张学梅
李长东
(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205
专利代理师 陈航
(51) Int. Cl.
C01G 53/00 (2006.01)
C01F 17/265 (2020.01)
H01M 4/36 (2006.01)

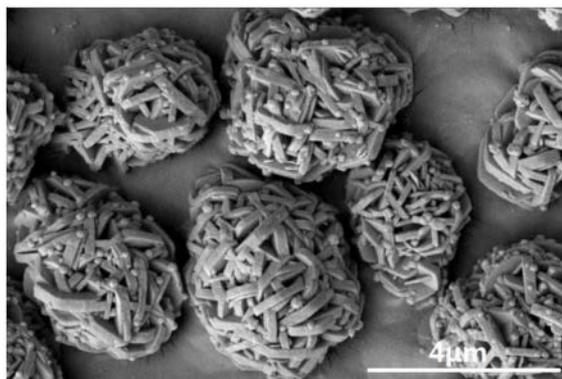
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种高电压镍钴锰酸锂正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
(1) 配制含镍、钴、锰及M元素的可溶性的混合盐溶液,所述M元素为Ho、Tm、Yb、Lu中的至少一种;
(2) 将氟盐溶液、沉淀剂、络合剂及步骤(1)得到的混合盐溶液与碱性底液混合进行反应,得到混合液;
(3) 将步骤(2)得到的混合液进行固液分离,得到固体产物即为所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体。通过该制备方法制备得到的镍钴锰酸锂正极材料前驱体制备得到的高电压镍钴锰酸锂正极材料在高电压下具有较好的电化学性能。



1. 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 配制含镍、钴、锰及M元素的可溶性的混合盐溶液,所述M元素为Ho、Tm、Yb、Lu中的至少一种;

(2) 将氟盐溶液、沉淀剂、络合剂及步骤(1)得到的混合盐溶液与碱性底液混合进行反应,得到混合液;

(3) 将步骤(2)得到的混合液进行固液分离,得到固体产物即为所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体。

2. 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其特征在于:由权利要求1所述的制备方法制备得到。

3. 根据权利要求2所述的一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其特征在于:所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体的化学通式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a(\text{OH})_{2+3a} \cdot b\text{MF}_3$,其中 $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x+y+z=1, 0 < a < 0.01, 0 < b < 0.01$ 。

4. 根据权利要求3所述的一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其特征在于:所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体的相貌为由一次颗粒团聚而成的二次颗粒,所述二次颗粒的粒度为 $2.0-11.0\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其特征在于:所述二次颗粒的内部及表层分布有粒径为 $10-200\text{nm}$ 的晶粒。

6. 一种镍钴锰酸锂正极材料,其特征在于:由包括权利要求2-5任一项所述的镍钴锰酸锂正极材料前驱体的原料制得。

7. 根据权利要求6所述的一种镍钴锰酸锂正极材料,其特征在于:所述镍钴锰酸锂正极材料的化学通式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_{2+1.5a} \cdot b\text{MF}_3$,其中 $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x+y+z=1, 0 < a < 0.01, 0 < b < 0.01$ 。

8. 一种如权利要求6-7任一项所述的镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:将所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体和锂源混合,在氧气氛下进行一次烧结,再进行二次烧结,冷却,破碎,即得所述锂离子电池正极材料。

9. 一种电极,其特征在于:包括权利要求6-7任一项所述的镍钴锰酸锂正极材料。

10. 一种电池,其特征在于:包括权利要求9所述的电极。

一种高电压镍钴锰酸锂正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,特别涉及一种高电压镍钴锰酸锂正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有高电压、高比能量、长寿命、无记忆效应、自放电小等特性,已经广泛应用于各种便携式电子产品,并在混合动力汽车和纯电动汽车等领域有潜在的应用市场。当前商用的锂电池正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、三元正极材料等。三元正极材料具有能量密度高和循环性能好等优点,逐步取代磷酸铁锂在动力和数码领域的应用。伴随着国家对动力电池能量密度的要求的提高到300Wh/Kg以上,极大促进了高电压正极材料的研发进度。

[0003] 为了进一步提高三元正极材料的容量,提高其工作电压是一种有效的方法,目前市场上大规模使用高电压正极材料包括单晶三元正极材料和团聚态三元正极材料。但三元正极材料在高电压下发生不可逆相变,导致电极/电解液的界面反应的增加,增大三元正极材料的腐蚀和过渡金属离子的溶出,其层状结构被破坏,导致其容量衰减很快,循环性能下降。因此,现有的高电压正极材料在高电压下的电化学性能有待进一步提高。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种高电压镍钴锰酸锂正极材料及其制备方法和应用,该高电压镍钴锰酸锂正极材料在高电压下具有较好的电化学性能,其0.1C放电容量在185.7mAh/g以上,其100次循环后放电比容量在169.7mAh/g以上,循环保持率在90.1%以上。

[0005] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

[0006] 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 配制含镍、钴、锰及M元素的可溶性的混合盐溶液,所述M元素为Ho、Tm、Yb、Lu中的至少一种;

[0008] (2) 将氟盐溶液、沉淀剂、络合剂及步骤(1)得到的混合盐溶液与碱性底液混合进行反应,得到混合液;

[0009] (3) 将步骤(2)得到的混合液进行固液分离,得到固体产物即为所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体。

[0010] 优选的,所述混合盐溶液中金属离子总浓度为0.5-2.0mol/L。

[0011] 进一步优选的,所述混合盐溶液中金属离子总浓度为1.0-2.0mol/L。

[0012] 优选的,所述氟盐溶液的浓度为0.005-2.0mol/L。

[0013] 进一步优选的,所述氟盐溶液的浓度为0.01-1.0mol/L。

[0014] 优选的,所述沉淀剂为氢氧化钠溶液及氢氧化钾溶液中的至少一种。

[0015] 优选的,所述沉淀剂的浓度为1.0-20.0mol/L。

- [0016] 进一步优选的,所述沉淀剂的浓度为4.0-10.0mol/L。
- [0017] 优选的,所述络合剂为氨水。
- [0018] 优选的,所述氨水的浓度为1.0-15.0mol/L。
- [0019] 进一步优选的,所述氨水的浓度为6.0-12.0mol/L。
- [0020] 优选的,所述碱性底液为氢氧化钠和氨水的混合液,所述碱性底液的pH值为10.8-11.5,其中所述氨水浓度为2.0-10.0g/L。
- [0021] 优选的,步骤(2)的混合方式为将所述氟盐溶液、所述沉淀剂、所述络合剂及步骤(1)得到的所述混合盐溶液并流加入到所述碱性底液中,且加入过程中控制M离子加入量与氟离子加入量之比为(a+b):3b,并控制混合液的pH为10.8-11.5,氨水浓度为2.0-10.0g/L。
- [0022] 优选的,步骤(2)中所述反应的反应温度为45-65℃。
- [0023] 优选的,步骤(2)中当检测到所述混合液中物料的D50达到2.0-11.0μm时,停止进料。
- [0024] 优选的,步骤(3)中所述固体产物还经过洗涤,干燥,过筛及除磁处理。
- [0025] 优选的,一种如上所述的镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,包括以下步骤:
- [0026] S1.按照所需镍、钴、锰、M元素的摩尔比例,即x:y:z:(a+b),选用可溶性盐为原料,配制金属离子总浓度为1.0-2.0mol/L的混合盐溶液;
- [0027] S2.配制浓度为0.01-1.0mol/L的氟化钠溶液;
- [0028] S3.配制浓度为4.0-10.0mol/L的氢氧化钠溶液作为沉淀剂;
- [0029] S4.配制浓度为6.0-12.0mol/L的氨水作为络合剂;
- [0030] S5.向反应釜中加入底液(底液为氢氧化钠和氨水的混合液,其pH值为10.8-11.5,氨水浓度为2.0-10.0g/L)至漫过底层搅拌桨,启动搅拌;
- [0031] S6.将混合盐溶液、氟化钠溶液、氢氧化钠溶液和氨水并流加入到反应釜中进行反应,控制混合盐溶液中M金属离子加入量与氟化钠加入量之比(a+b):3b,并控制釜内反应温度为45-65℃,pH为10.8-11.5,氨水浓度为2.0-10.0g/L;
- [0032] S7.当检测到反应釜内物料的D50达到2.0-11.0μm时,停止进料;
- [0033] S8.将釜内物料进行固液分离,将固体产物用纯水洗涤后,在100-150℃下真空干燥2-3h;
- [0034] S9.干燥料经过筛、除磁后即得到高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体。
- [0035] 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体,由如上所述的制备方法制备得到。
- [0036] 优选的,所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体的化学通式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a(\text{OH})_{2+3a} \cdot b\text{MF}_3$,其中 $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x+y+z=1, 0 < a < 0.01, 0 < b < 0.01$,M为Ho、Tm、Yb、Lu中的至少一种。
- [0037] 优选的,所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体的相貌为球形或类球形。
- [0038] 优选的,所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体的相貌为由一次颗粒团聚而成的二次颗粒,所述二次颗粒的粒度为2.0-11.0μm。
- [0039] 优选的,所述二次颗粒的内部及表层分布有粒径为10-200nm的晶粒。
- [0040] 优选的,所述晶粒为 MF_3 。一种镍钴锰酸锂正极材料,由包括如上所述的镍钴锰酸锂正极材料前驱体的原料制得。
- [0041] 优选的,所述镍钴锰酸锂正极材料的化学通式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_{2+1.5a} \cdot b\text{MF}_3$,其中0

$<x<1, 0<y<1, 0<z<1, x+y+z=1, 0<a<0.01, 0<b<0.01$, M为Ho、Tm、Yb、Lu中的至少一种。

[0042] 优选的,所述镍钴锰酸锂正极材料的形貌为颗粒粒径为2.0-8.0 μm 的单晶颗粒。

[0043] 一种如上所述的镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:将所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体和锂源混合,在氧气氛下进行一次烧结,再进行二次烧结,冷却,破碎,即得所述锂离子电池正极材料。

[0044] 优选的,所述混合操作为按照镍钴锰元素与锂元素的摩尔比为1:(1.0-1.2)将所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体和锂源混合。

[0045] 优选的,所述锂源为碳酸锂、硝酸锂及草酸锂中的至少一种。

[0046] 优选的,所述一次烧结为将所述所述镍钴锰酸锂正极材料前驱体和锂源混合后,在氧气氛下进行升温,升温速率为0.5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温梯度为从室温升温至300-600 $^{\circ}\text{C}$,保温1-2h。

[0047] 优选的,所述二次烧结为在一次烧结结束后继续升温至1050-1200 $^{\circ}\text{C}$,保温12-36h。

[0048] 优选的,一种如上所述的镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0049] 按照镍钴锰元素与锂元素的摩尔比为1:(1.0-1.2),将上述镍钴锰酸锂正极材料前驱体与碳酸锂、硝酸锂、草酸锂中的至少一种混合后,在空气/氧气气氛下升温,升温速率为0.5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温梯度为从室温升温至300-600 $^{\circ}\text{C}$,保温1-2h,继续升温至1050-1200 $^{\circ}\text{C}$,保温12-36h,之后经破碎、过筛、除铁,即得高电压镍钴锰酸锂正极材料。

[0050] 一种电极,包括如上所述的镍钴锰酸锂正极材料。

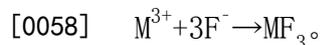
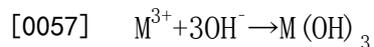
[0051] 一种电池,包括如上所述的电极。

[0052] 本发明的有益效果是:

[0053] 本发明的镍钴锰酸锂正极材料是首先通过共沉淀法制备得到高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体,再与锂源混合烧结后制得。由于镍钴锰酸锂正极材料中掺杂了镧系金属元素,并包覆镧系金属氟化物,能进一步提高材料在高电压下的循环稳定性。

[0054] 其反应原理如下:

[0055] 在共沉淀过程中:



[0059] 一方面,镧系金属离子与氢氧根反应生成氢氧化物,同时与镍钴锰氢氧化物反应形成共沉淀,得到掺杂镧系金属元素的镍钴锰氢氧化物前驱体,掺杂镧系金属元素能够进一步提高晶格稳定性,从而进一步提高后续正极材料的循环性能;另一方面,镧系金属离子与氟离子反应生成镧系金属氟化物沉淀,该沉淀以小晶粒的形式与镍钴锰氢氧化物前驱体混合,并附着在前驱体的内部及表层,在后续高温烧结正极材料时,可进一步熔化形成表面包覆层,解决了目前正极材料烧结时包覆剂需进行多次添加混料再烧结的问题,包覆能进一步提高材料的循环性能。

[0060] 镧系金属氟化物高温易水解,首先在100-150 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥2-3h,去除表面水,其次,在300-600 $^{\circ}\text{C}$ 保温1-2h,去除材料的结晶水,最后,在1050-1200 $^{\circ}\text{C}$ 下使氟化物熔化,并保

温为12-36h,烧结制备得到镍钴锰酸锂正极材料。

附图说明

- [0061] 图1为本发明实施例1的镍钴锰酸锂正极材料前驱体的SEM图；
[0062] 图2为本发明实施例1的镍钴锰酸锂正极材料的SEM图；
[0063] 图3为本发明对比例1的镍钴锰酸锂正极材料前驱体的SEM图。

具体实施方式

- [0064] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。
- [0065] 实施例1：
- [0066] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,包括如下步骤：
- [0067] S1.按照所需Ni、Co、Mn、Ho元素的摩尔比例,即6.5:1:2.5:0.16,选用硫酸盐为原料,配制金属离子总浓度为1.0mol/L的混合盐溶液；
- [0068] S2.配制浓度为0.01mol/L的氟化钠溶液；
- [0069] S3.配制浓度为4.0mol/L的氢氧化钠溶液作为沉淀剂；
- [0070] S4.配制浓度为6.0mol/L的氨水作为络合剂；
- [0071] S5.向反应釜中加入底液(底液为氢氧化钠和氨水的混合液,其pH值为11.3,氨浓度为8.0g/L)至漫过底层搅拌桨,启动搅拌；
- [0072] S6.将混合盐溶液、氟化钠溶液、氢氧化钠溶液和氨水并流加入到反应釜中进行反应,控制混合盐溶液中Ho金属离子加入量与氟化钠加入量之比2:3,并控制釜内反应温度为58℃,pH为11.3,氨浓度为8.0g/L；
- [0073] S7.当检测到反应釜内物料的D50达到4.0μm时,停止进料；
- [0074] S8.将釜内物料进行固液分离,将固体产物用纯水洗涤后,在140℃下真空干燥3h；
- [0075] S9.干燥料经过筛、除磁后即得到高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体。
- [0076] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其由上述制备方法制备得到,其SEM图如图1所示,其化学式为 $\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.25}\text{Ho}_{0.008}(\text{OH})_{2.024} \cdot 0.008\text{HoF}_3$,其形貌为球形或类球形,由一次颗粒团聚而成的二次颗粒,二次颗粒的粒度为4.0μm;球形颗粒内部及表层分布有小晶粒,小晶粒的粒径为10nm-200nm。
- [0077] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料,采用上述前驱体与锂源烧结制备而得,其SEM图如图2所示,其化学通式为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.25}\text{Ho}_{0.008}\text{O}_{2.012} \cdot 0.008\text{MF}_3$,其形貌为单晶颗粒,颗粒粒径为6.0μm。
- [0078] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤：
- [0079] 按照镍钴锰元素与锂元素的摩尔比为1:1.2,将上述前驱体与硝酸锂混合后在氧气气氛下升温,升温速率为10℃/min,升温梯度为从室温升温至600℃保温1h,继续升温至1150℃保温为32h,之后经破碎、过筛、除铁,即得高电压镍钴锰酸锂正极材料。
- [0080] 实施例2：
- [0081] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,包括如下步骤：
- [0082] S1.按照所需Ni、Co、Mn、Tm元素的摩尔比例,即6:2:2:0.1,选用硝酸盐为原料,配制金属离子总浓度为1.5mol/L的混合盐溶液；

- [0083] S2. 配制浓度为0.5.0mol/L的氟化钠溶液；
- [0084] S3. 配制浓度为8.0mol/L的氢氧化钠溶液作为沉淀剂；
- [0085] S4. 配制浓度为10.0mol/L的氨水作为络合剂；
- [0086] S5. 向反应釜中加入底液(底液为氢氧化钠和氨水的混合液,其pH值为11.1,氨浓度为6.0g/L)至漫过底层搅拌桨,启动搅拌；
- [0087] S6. 将混合盐溶液、氟化钠溶液、氢氧化钠溶液和氨水并流加入到反应釜中进行反应,控制混合盐溶液中Tm金属离子加入量与氟化钠加入量之比2:3,并控制釜内反应温度为55℃,pH为11.1,氨浓度为6.0g/L；
- [0088] S7. 当检测到反应釜内物料的D50达到7.0μm时,停止进料；
- [0089] S8. 将釜内物料进行固液分离,将固体产物用纯水洗涤后,在100℃下真空干燥3h；
- [0090] S9. 干燥料经过筛、除磁后即得到高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体。
- [0091] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其由上述制备方法制备得到,其化学式为 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}Tm_{0.005}(OH)_{2.015} \cdot 0.005TmF_3$,其形貌为球形或类球形,由一次颗粒团聚而成的二次颗粒,二次颗粒的粒度为7.0μm；球形颗粒内部及表层分布有小晶粒,小晶粒的粒径为10nm-200nm。
- [0092] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料,采用上述前驱体与锂源烧结制备而得,其化学通式为 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}Tm_{0.005}O_{2.0075} \cdot 0.005MF_3$,其形貌为单晶颗粒,颗粒粒径为2.0μm。
- [0093] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤：
- [0094] 按照镍钴锰元素与锂元素的摩尔比为1:1.1,将上述前驱体与碳酸锂混合后在空气气氛下升温,升温速率为0.5℃/min,升温梯度为从室温升温至300℃保温2h,继续升温至1200℃保温为12h,之后经破碎、过筛、除铁,即得高电压镍钴锰酸锂正极材料。
- [0095] 实施例3：
- [0096] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,包括如下步骤：
- [0097] S1. 按照所需Ni、Co、Mn、Yb元素的摩尔比例,即5:2:3:0.12,选用氯化盐为原料,配制金属离子总浓度为2.0mol/L的混合盐溶液；
- [0098] S2. 配制浓度为1.0mol/L的氟化钠溶液；
- [0099] S3. 配制浓度为10.0mol/L的氢氧化钠溶液作为沉淀剂；
- [0100] S4. 配制浓度为12.0mol/L的氨水作为络合剂；
- [0101] S5. 向反应釜中加入底液(底液为氢氧化钠和氨水的混合液,其pH值为10.8,氨浓度为2.0g/L)至漫过底层搅拌桨,启动搅拌；
- [0102] S6. 将混合盐溶液、氟化钠溶液、氢氧化钠溶液和氨水并流加入到反应釜中进行反应,控制混合盐溶液中Yb金属离子加入量与氟化钠加入量之比1:2,并控制釜内反应温度为45℃,pH为10.8,氨浓度为2.0g/L；
- [0103] S7. 当检测到反应釜内物料的D50达到11.0μm时,停止进料；
- [0104] S8. 将釜内物料进行固液分离,将固体产物用纯水洗涤后,在150℃下真空干燥2h；
- [0105] S9. 干燥料经过筛、除磁后即得到高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体。
- [0106] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其由上述制备方法制备得到,其化学式为 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Yb_{0.004}(OH)_{2.012} \cdot 0.008YbF_3$,其形貌为球形或类球形,由一次颗粒团聚而成的二次颗粒,二次颗粒的粒度为11.0μm；球形颗粒内部及表层分布有小晶粒,小晶粒的粒径

为10nm-200nm。

[0107] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料,采用上述前驱体与锂源烧结制备而得,其化学通式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Yb}_{0.004}\text{O}_{2.006} \cdot 0.008\text{YbF}_3$,其形貌为单晶颗粒,颗粒粒径为 $8\mu\text{m}$ 。

[0108] 一种高电压镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0109] 按照镍钴锰元素与锂元素的摩尔比为1:1.0,将上述前驱体与草酸锂混合后在空气气氛下升温,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,升温梯度为从室温升温至 450°C 保温1.5h,继续升温至 1100°C 保温为36h,之后经破碎、过筛、除铁,即得高电压镍钴锰酸锂正极材料。

[0110] 对比例1:

[0111] 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,包括如下步骤:

[0112] S1.按照所需Ni、Co、Mn元素的摩尔比例,即6.5:1:2.5,选用硫酸盐为原料,配制金属离子总浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 的混合盐溶液;

[0113] S2.配制浓度为 $4.0\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液作为沉淀剂;

[0114] S3.配制浓度为 $6.0\text{mol}/\text{L}$ 的氨水作为络合剂;

[0115] S4.向反应釜中加入底液(底液为氢氧化钠和氨水的混合液,其pH值为11.3,氨浓度为 $8.0\text{g}/\text{L}$)至漫过底层搅拌桨,启动搅拌;

[0116] S5.将混合盐溶液、氢氧化钠溶液和氨水并流加入到反应釜中进行反应,控制釜内反应温度为 58°C ,pH为11.3,氨浓度为 $8.0\text{g}/\text{L}$;

[0117] S6.当检测到反应釜内物料的D50达到 $4.0\mu\text{m}$ 时,停止进料;

[0118] S7.将釜内物料进行固液分离,将固体产物用纯水洗涤后,在 140°C 下真空干燥3h;

[0119] S8.干燥料经过筛、除磁后即得到镍钴锰酸锂正极材料前驱体。

[0120] 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其由上述制备方法制备得到,其SEM图如图3所示,其化学式为 $\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$,其形貌为球形或类球形,由一次颗粒团聚而成的二次颗粒,二次颗粒的粒度为 $4.0\mu\text{m}$ 。

[0121] 一种镍钴锰酸锂正极材料,采用上述前驱体与锂源烧结制备而得,其化学通式为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,其形貌为单晶颗粒,颗粒粒径为 $6.0\mu\text{m}$ 。

[0122] 一种镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0123] 按照镍钴锰元素与锂元素的摩尔比为1:1.2,将上述前驱体与硝酸锂混合后在氧气气氛下升温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温梯度为从室温升温至 600°C 保温1h,继续升温至 1150°C 保温为32h,之后经破碎、过筛、除铁,即得镍钴锰酸锂正极材料。

[0124] 对比例2:

[0125] 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,包括如下步骤:

[0126] S1.按照所需Ni、Co、Mn元素的摩尔比例,即6:2:2,选用硝酸盐为原料,配制金属离子总浓度为 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 的混合盐溶液;

[0127] S2.配制浓度为 $8.0\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液作为沉淀剂;

[0128] S3.配制浓度为 $10.0\text{mol}/\text{L}$ 的氨水作为络合剂;

[0129] S4.向反应釜中加入底液(底液为氢氧化钠和氨水的混合液,其pH值为11.1,氨浓度为 $6.0\text{g}/\text{L}$)至漫过底层搅拌桨,启动搅拌;

[0130] S5.将混合盐溶液、氢氧化钠溶液和氨水并流加入到反应釜中进行反应,控制釜内反应温度为 55°C ,pH为11.1,氨浓度为 $6.0\text{g}/\text{L}$;

- [0131] S6.当检测到反应釜内物料的D50达到7.0 μm 时,停止进料;
- [0132] S7.将釜内物料进行固液分离,将固体产物用纯水洗涤后,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥3h;
- [0133] S8.干燥料经过筛、除磁后即得到镍钴锰酸锂正极材料前驱体。
- [0134] 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其由上述制备方法制备得到,其化学式为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$,其形貌为球形或类球形,由一次颗粒团聚而成的二次颗粒,二次颗粒的粒度为7.0 μm 。
- [0135] 一种镍钴锰酸锂正极材料,采用上述前驱体与锂源烧结制备而得,其化学通式为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,其形貌为单晶颗粒,颗粒粒径为2.0 μm 。
- [0136] 一种镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤:
- [0137] 按照镍钴锰元素与锂元素的摩尔比为1:1.1,将上述前驱体与碳酸锂混合后在空气气氛下升温,升温速率为0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温梯度为从室温升温至300 $^{\circ}\text{C}$ 保温2h,继续升温至1200 $^{\circ}\text{C}$ 保温为12h,之后经破碎、过筛、除铁,即得镍钴锰酸锂正极材料。
- [0138] 对比例3:
- [0139] 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体的制备方法,包括如下步骤:
- [0140] S1.按照所需Ni、Co、Mn元素的摩尔比例,即5:2:3,选用氯化盐为原料,配制金属离子总浓度为2.0mol/L的混合盐溶液;
- [0141] S2.配制浓度为10.0mol/L的氢氧化钠溶液作为沉淀剂;
- [0142] S3.配制浓度为12.0mol/L的氨水作为络合剂;
- [0143] S4.向反应釜中加入底液(底液为氢氧化钠和氨水的混合液,其pH值为10.8,氨浓度为2.0g/L)至漫过底层搅拌桨,启动搅拌;
- [0144] S5.将混合盐溶液、氢氧化钠溶液和氨水并流加入到反应釜中进行反应,控制釜内反应温度为45 $^{\circ}\text{C}$,pH为10.8,氨浓度为2.0g/L;
- [0145] S6.当检测到反应釜内物料D50达到11.0 μm 时,停止进料;
- [0146] S7.将釜内物料进行固液分离,将固体产物用纯水洗涤后,在150 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥2h;
- [0147] S8.干燥料经过筛、除磁后即得到镍钴锰酸锂正极材料前驱体。
- [0148] 一种镍钴锰酸锂正极材料前驱体,其由上述制备方法制备得到,其化学式为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$,其形貌为球形或类球形,由一次颗粒团聚而成的二次颗粒,二次颗粒的粒度为11.0 μm 。
- [0149] 一种镍钴锰酸锂正极材料,采用上述前驱体与锂源烧结制备而得,其化学通式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,其形貌为单晶颗粒,颗粒粒径为8 μm 。
- [0150] 一种镍钴锰酸锂正极材料的制备方法,包括如下步骤:
- [0151] 按照镍钴锰元素与锂元素的摩尔比为1:1.0,将上述前驱体与草酸锂混合后在空气气氛下升温,升温速率为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温梯度为从室温升温至450 $^{\circ}\text{C}$ 保温1.5h,继续升温至1100 $^{\circ}\text{C}$ 保温为36h,之后经破碎、过筛、除铁,即得镍钴锰酸锂正极材料。
- [0152] 试验例:
- [0153] 将实施例1-3及对比例1-3的正极材料配成扣式电池进行锂离子电池电化学性能测试,其具体步骤为:以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,按照质量比9.2:0.5:0.3的比例将正极材料与乙炔黑、PVDF混合均匀,涂覆于铝箔上,经80 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥8h后,于120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12h。在氩气保护的手套箱中装配电池,负极为金属锂片,隔膜为聚丙烯膜,电解液为1M $\text{LiPF}_6\text{-EC/}$

DMC (1:1, v/v), 采用2032型扣式电池壳在氩气保护的手套箱中组装成扣式电池, 然后在25℃下3.0-4.5V进行电化学性能测试。测试结果如表1所示。

[0154] 表1: 电池电性能测试结果

	0.1C 放电容量 mAh/g	100 次循环后放电比容量 mAh/g	循环保持率
实施例 1	200.3	180.5	90.1%
对比例 1	196.7	152.2	77.4%
实施例 2	195.1	178.7	91.6%
对比例 2	193.0	155.1	80.4%
实施例 3	185.7	169.7	91.4%
对比例 3	183.6	152.8	83.2%

[0156] 由表1可知, 本发明的高电压镍钴锰酸锂正极材料在高电压下具有较好的放电容量及循环稳定性, 其0.1C放电容量在185.7mAh/g以上, 其100次循环后放电比容量在169.7mAh/g以上, 循环保持率在90.1%以上, 同时分别对比实施例1与对比例1、实施例2与对比例2以及实施例3与对比例3可知, 在制备镍钴锰酸锂正极材料前驱体的过程中不加入镧系金属元素时, 最终制得的镍钴锰酸锂正极材料在高压下的0.1C放电容量、100次循环后放电比容量及循环保持率均会下降。

[0157] 上述实施例为本发明较佳的实施方式, 但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制, 其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化, 均应为等效的置换方式, 都包含在本发明的保护范围之内。

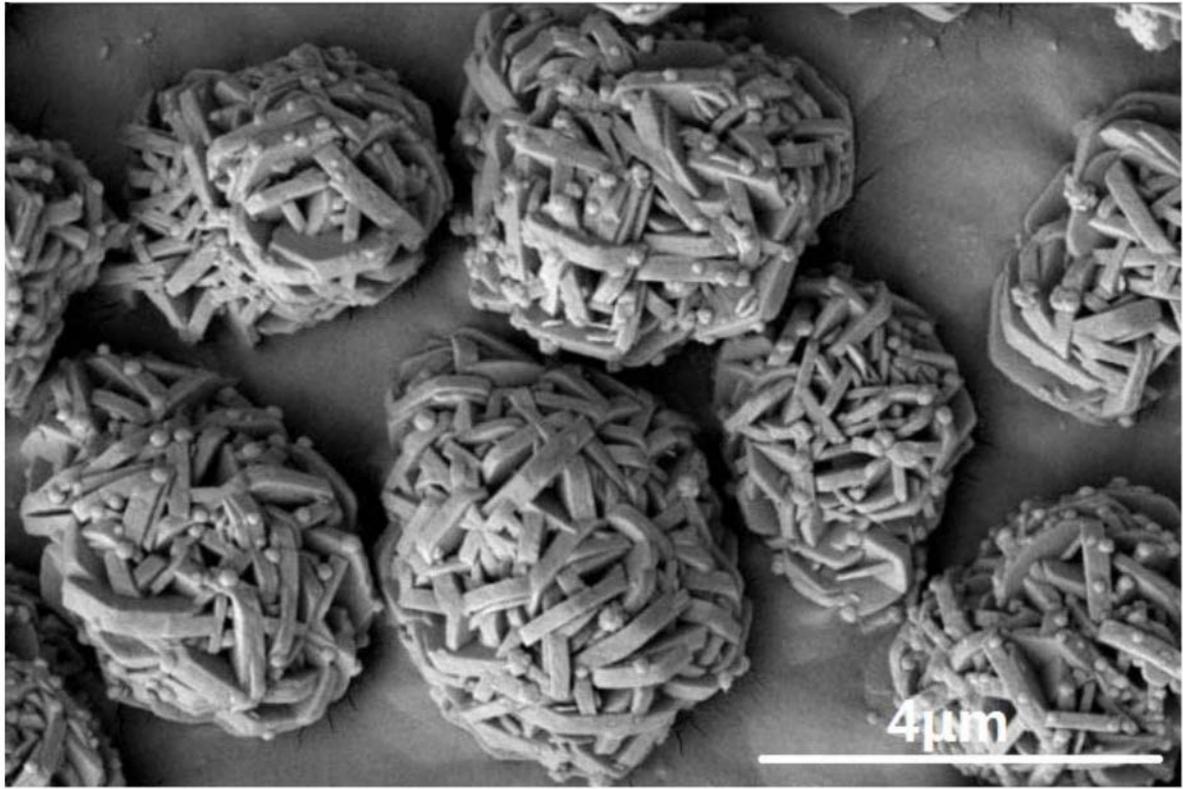


图1

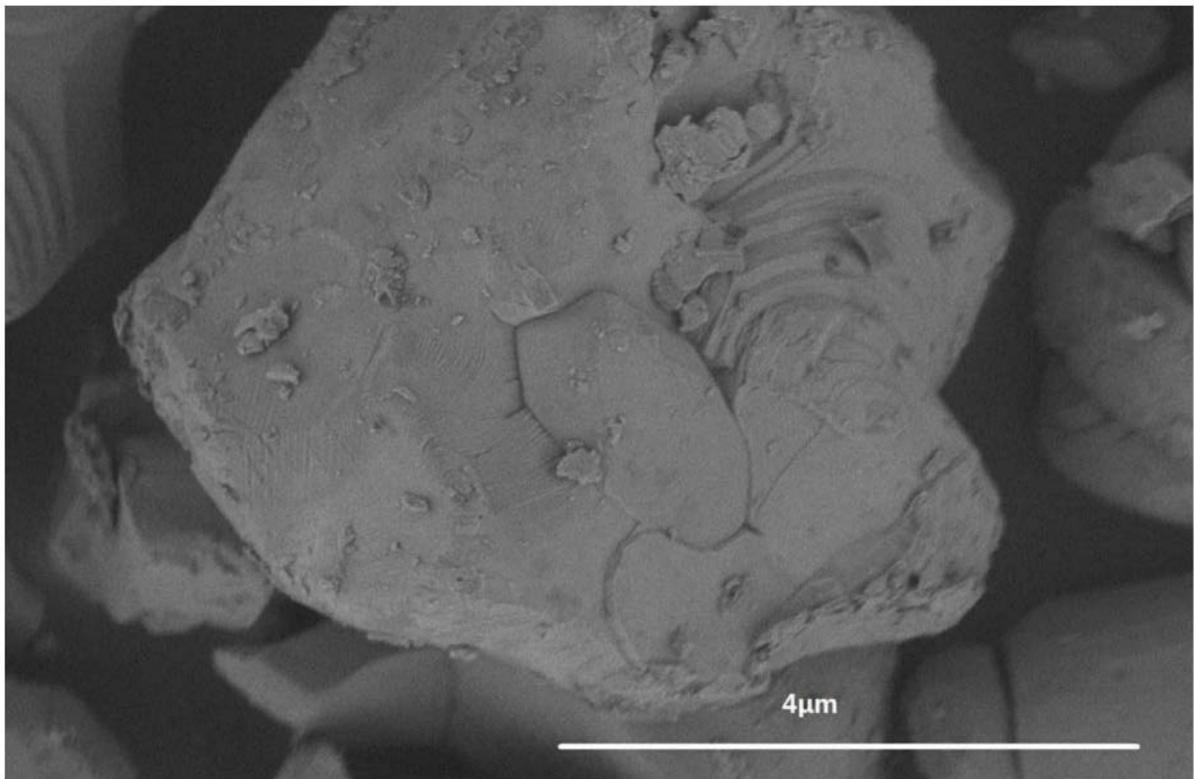


图2

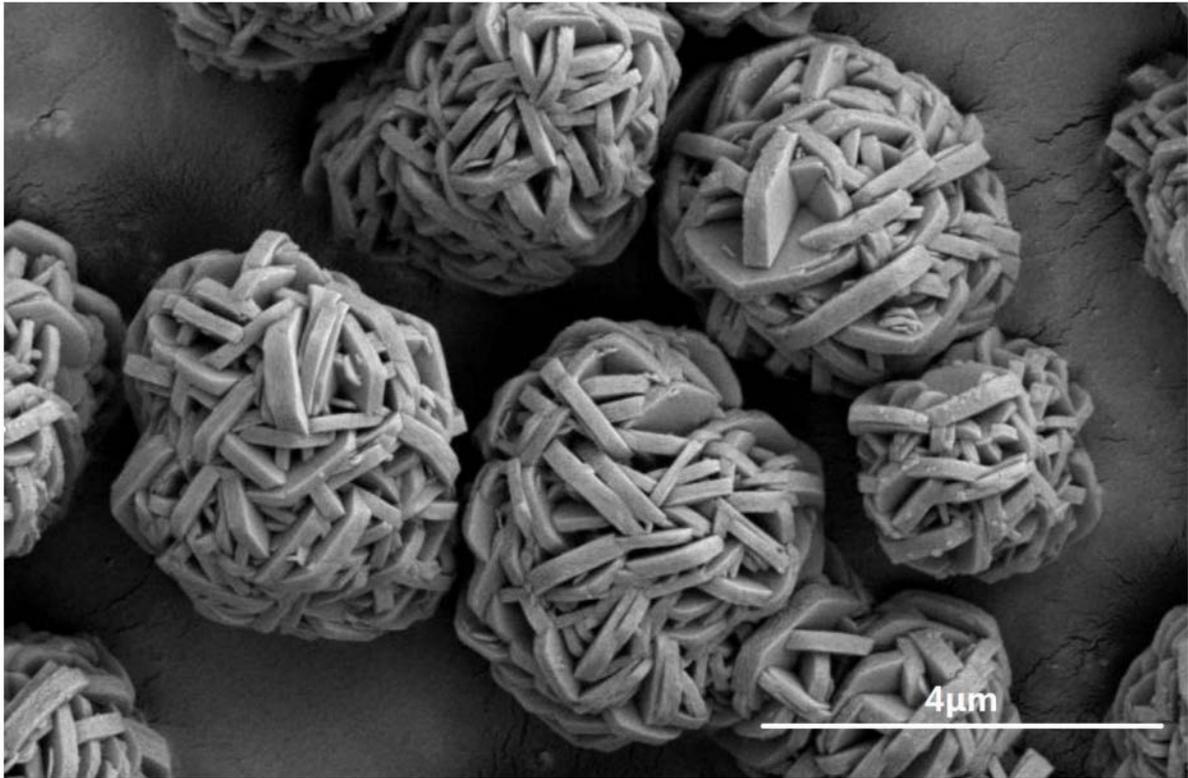


图3