



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109626447 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201811522310.4

(22)申请日 2018.12.13

(71)申请人 南开大学

地址 300071 天津市南开区卫津路94号

(72)发明人 陈军 张宇栋 程方益 严振华
李海霞

(74)专利代理机构 天津耀达律师事务所 12223
代理人 侯力

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

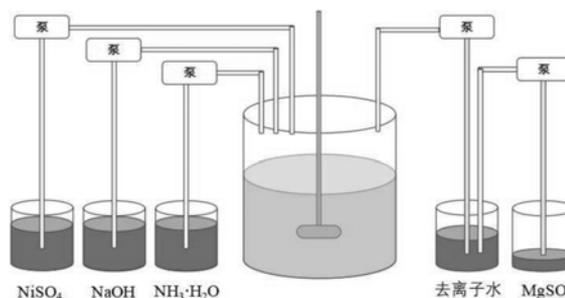
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料及其制备方法

(57)摘要

一种浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y)\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.10, 0 < y \leq 0.05, 0.85 \leq 1-x-y < 0.95$)及其制备方法。该制备方法首先将镍与钴盐按比例溶解于去离子水中得到镍钴溶液,将镁盐溶解于去离子水中得到富镁溶液,随后将富镁溶液注入去离子水中形成贫镁溶液,贫镁溶液与镍钴溶液、络合剂溶液、沉淀剂溶液并流加入共沉淀反应釜中进行反应,得到浓度梯度镁掺杂的镍钴氢氧化物前驱体。将前驱体与锂盐以一定比例混合,在管式炉中煅烧,得到浓度梯度的镍钴镁高镍正极材料。本发明实现了浓度梯度镁掺杂的镍钴镁高镍正极材料的可控制备,且操作简便,成本低廉,与现有工艺设备相容,具有大规模生产应用的良好前景。



1. 一种浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料,其特征在于,所述浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的化学式如式(I)所示:



其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $0 < y \leq 0.05$, $0.85 \leq 1-x-y < 0.95$ 。

2. 根据权利要求1所述的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料,其特征在于,所述浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料,是由一种浓度梯度镁掺杂的高镍锂离子电池正极材料前驱体与锂源混合之后,放入管式炉中,经过煅烧得到的。

3. 一种权利要求1所述的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体的制备方法,其特征在于,所述的前驱体为浓度梯度的镍钴镁氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_2$,制备方法包括以下步骤:

步骤一:将镍可溶性盐与钴可溶性盐按比例溶解于去离子水中得到镍钴溶液,将镁可溶性盐溶解于去离子水中,得到富镁溶液,另外配置氨水溶液和氢氧化钠溶液;

步骤二:将富镁溶液逐渐注入去离子水中,去离子水中的镁浓度逐渐升高,将其作为贫镁溶液,在富镁溶液逐渐注入去离子水,使其形成贫镁溶液的同时,将镍钴溶液、氨水和氢氧化钠溶液与贫镁溶液并流加入存有底液的反应釜;所述反应釜底液为氨水溶液;随后机械搅拌反应,使镍钴溶液、氨水、氢氧化钠溶液、富镁溶液与贫镁溶液同时加料完毕,得到浓度梯度的镍钴镁氢氧化物前驱体沉淀;

步骤三:将步骤二得到的产物陈化,过滤分离,洗涤干燥,得到直径10微米的球型颗粒粉末,单个球型颗粒的核心镁元素含量低,壳层镁元素含量高,元素在颗粒内部形成浓度梯度分布,这就是所述浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_2$ 。

4. 根据权利要求3所述的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体的制备方法,其特征在于,步骤一中所述的镍可溶性盐、钴可溶性盐与镁可溶性盐为硫酸盐、硝酸盐、醋酸盐或氯化物中的一种或者几种,镍钴溶液中总金属浓度为1~5mol/L,镍钴金属离子比例为 $1-x-y:x$;富镁溶液的浓度为4~20mol/L,贫镁溶液浓度随时间升高。

5. 根据权利要求3所述的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体的制备方法,其特征在于,步骤一中氨水的浓度为0.05~5mol/L,氢氧化钠的浓度为1~10mol/L;步骤二中的底液为0.1~1mol/L的氨水溶液。

6. 根据权利要求3所述的浓度梯度镁掺杂的高镍锂离子电池正极材料前驱体的制备方法,其特征在于,步骤二中富镁溶液以0.1~5ml/min的流速注入去离子水形成贫镁溶液,注入流速为0.1~5ml/min,同时镍钴溶液、贫镁溶液与氨水以0.5~5ml/min的速率并流注入反应釜中;步骤二中富镁溶液与贫镁溶液体积比为1:(2~5),且富镁溶液、贫镁溶液、镍钴溶液与氨水同时开始加料,并通过调控流速要求四种溶液同时加料完毕。

7. 根据权利要求3所述的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体的制备方法,其特征在于,步骤二中通过调节NaOH溶液注入的速率调控反应釜内溶液的pH值,pH值控制在10~11.5,控制反应釜中反应温度是40~70℃,反应时间为10~60h;搅拌速度为300~900rpm/min,采用桨式、弯叶开启涡轮或推进式中的一种。

8. 根据权利要求3所述的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体的制备方法,其特征在于,步骤三中陈化时间是5~80h,优化陈化时间是20~40h;烘干时间为12h~24h。

9. 一种权利要求1或2所述的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,将权利要求3所述步骤得到的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_2$ 与锂源按照 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=(1\sim 1.1):1$ 的化学计量比均匀混合进行煅烧;锂源为 LiOH 的一水合物。

10. 根据权利要求9所述的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述前驱体与锂源的混合物在氧气或空气气氛下于管式炉中煅烧,煅烧程序为先在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 保温 $4\sim 12\text{h}$,随后升温至 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 烧结 $6\sim 18\text{h}$,随后自然冷却至室温,将材料研磨成粉,过筛,得到浓度梯度镁掺杂的高镍锂离子电池正极材料。

一种浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料技术领域,具体涉及一种浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为目前广泛使用的可充电体系,具有工作电压高、比能量大、重量轻、体积小、循环寿命长、无记忆效应、可快速充放电和环境污染小的特点,在各种3C消费电子产品及新能源动力汽车行业有着广泛的应用与巨大的市场。目前常见的正极材料主要是钴酸锂(LiCoO₂)、锰酸锂(LiMn₂O₄)、磷酸铁锂(LiFePO₄)和三元材料(NCM、NCA)等,随着人们对电池能量密度的要求越来越高,具有高能量密度的高镍正极材料逐渐成为人们研究的重点,高镍材料具有放电容量高、能量密度高、振实密度高和成本相对低的优势,但是依然存在循环稳定性差与热稳定性差的不足。

[0003] 针对其问题,目前常用的改性方式有掺杂、包覆与浓度梯度结构设计等。中国专利(CN 10826997A)公开了一种三元镍钴锰掺杂不同元素的锂离子电池梯度正极材料及其制备,通过改变在沉淀过程中不同阶段掺杂元素的含量,提高了材料的倍率性能与循环性能;中国专利(CN 107799729A)公开了一种改性锂离子电池梯度正极材料镍钴锰前驱体及其制备方法,提高了正极材料的加工性能与振实密度;中国专利(CN 107785543A)公开了一种镍钴锰或镍钴铝梯度前驱体制备的方法,获得了振实密度高、球形度好、粒径分布均匀的正极材料。这些改进依然是建立在较多使用铝、钴和锰元素的基础上,不仅成本相对较高,而且也不利于构筑能量密度更高的锂离子电池正极材料。

[0004] 随着人们对能量密度要求的提高,三元材料(NCM、NCA)逐渐走向高镍化(Ni > 0.6),在提高能量密度的同时,材料的循环性能与稳定性下降,为实际应用带来挑战。采用浓度梯度结构设计依然是一种有效的改进手段,其中镍含量较高的内核提供较高容量,外层低镍含量减少表面的副反应,稳定表面结构,同时获得高容量与良好循环性能。然而,当NCM和NCA中镍含量达到0.9以上时,低含量的锰及铝较难发挥稳定结构的作用,采用浓度梯度的方式带来的改善效果不明显。

发明内容

[0005] 本发明目的是解决当NCM和NCA中镍含量达到0.9以上时,低含量的锰及铝较难发挥稳定结构作用的问题,将浓度梯度的改性手法引入镍钴镁正极材料中,提供一种浓度梯度镁掺杂镍钴氢氧化物前驱体及高镍锂离子电池正极材料的制备方法,提高材料的循环性能与热稳定性,所述方法具有球形度好、粒径分布较窄、工艺简单、成本低廉的特点。

[0006] 本发明采用掺杂效应更显著的镁元素替代锰或铝,通过浓度梯度镁掺杂的方式制备镍钴镁氢氧化物前驱体,以改善掺杂元素过低带来的提升效果不彰的情况。本发明提供的浓度梯度镍钴镁高镍正极材料,解决了溶度积差异较大的镍钴镁三种元素在碱性环境中不易均匀沉淀的问题,通过进料浓度梯度变化设计,实现具有高比容量和优异循环稳定性

的镍钴镁正极材料制备。

[0007] 为达到上述的目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体,具有以下分子式组成 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_2$,其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $0 < y \leq 0.05$, $0.85 \leq 1-x-y < 0.95$ 。

[0009] 一种浓度梯度镁掺杂的高镍锂离子电池正极材料,是由上述浓度梯度镁掺杂的高镍锂离子电池正极材料的前驱体与锂源混合之后,放入管式炉中,经过煅烧得到的,其化学式如式(I)所示:

[0010] $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y)_2\text{O}_2$ (I)。

[0011] 本发明首先提供了上述浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体的制备方法,所述的前驱体为浓度梯度的镍钴镁氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_2$,制备方法包括以下步骤:

[0012] 步骤一:将镍可溶性盐与钴可溶性盐按比例溶解于去离子水中得到镍钴溶液,将镁可溶性盐溶解于去离子水中,得到富镁溶液,另外配置氨水溶液和氢氧化钠溶液;

[0013] 步骤二:将富镁溶液逐渐注入去离子水中,去离子水中的镁浓度逐渐升高,将其作为贫镁溶液,在富镁溶液逐渐注入去离子水,使其形成贫镁溶液的同时,将镍钴溶液、氨水和氢氧化钠溶液与贫镁溶液并流加入存有底液的反应釜。反应釜是容积为10L的不锈钢共沉淀反应釜,底液为氨水溶液。随后机械搅拌反应,使镍钴溶液、氨水、氢氧化钠溶液、富镁溶液与贫镁溶液同时加料完毕,得到浓度梯度的镍钴镁氢氧化物前驱体沉淀;

[0014] 步骤三:将步骤二得到的产物陈化,过滤分离,洗涤干燥,得到直径10微米左右的球型颗粒粉末,单个球型颗粒的核心镁元素含量低,壳层镁元素含量高,元素在颗粒内部形成浓度梯度分布,这就是所述浓度梯度的镁掺杂高镍锂离子电池正极材料前驱体 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_2$ 。

[0015] 进一步地,步骤一中所述的镍可溶性盐、钴可溶性盐与镁可溶性盐为硫酸盐、硝酸盐、醋酸盐和氯化物中的一种或者几种,镍钴溶液中总金属浓度为1~5mol/L,镍钴金属离子比例为 $1-x-y:x$,富镁溶液的浓度为4~20mol/L,贫镁溶液起始浓度为0,浓度随时间升高。

[0016] 进一步地,步骤一中氨水的浓度为0.05~5mol/L,氢氧化钠的浓度为1~10mol/L。

[0017] 进一步地,步骤一中的底液为0.1~1mol/L的氨水溶液。

[0018] 进一步地,步骤二中富镁溶液注入去离子水形成贫镁溶液,注入流速为0.1~5ml/min,同时镍钴溶液、贫镁溶液与氨水以0.5~5ml/min的速率并流注入反应釜中。

[0019] 进一步地,步骤二中富镁溶液与贫镁溶液体积比为1:(2~5),且富镁溶液,贫镁溶液、镍钴溶液与氨水同时开始加料,并通过调控流速要求四种溶液同时加料完毕。

[0020] 进一步地,步骤二中通过调节NaOH溶液注入的速率调控反应釜内溶液的pH值,pH值控制在10~11.5。

[0021] 进一步地,步骤二中反应釜中反应温度是40~70℃,反应时间为10~60h。

[0022] 进一步地,步骤二中搅拌速度为300~900rpm/min,搅拌桨采用桨式、弯叶开启涡轮或推进式中的一种。

[0023] 进一步地,步骤三中陈化时间是5~80h,通过优化的陈化时间是20~40h;烘干时间为12h~24h。

[0024] 本发明将注入反应釜的镁溶液的浓度以递增的方式进行,镍钴溶液注入的浓度不变,通过共沉淀得到一种球型的梯度材料,其从内到外元素分布体现为镁元素浓度递增,镍钴元素浓度递减。

[0025] 本发明同时提供了一种浓度梯度镁掺杂的高镍锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 将上述方法制备的浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料的前驱体即浓度梯度的镍钴镁氢氧化物 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_2$ 与锂源按照 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=(1\sim 1.1):1$ 的化学计量比均匀混合进行煅烧;锂源为 LiOH 的一水合物。

[0027] 进一步地,所述浓度梯度镍钴镁氢氧化物前驱体与锂源的混合物在氧气或者空气气氛下于管式炉中煅烧,煅烧程序是先在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 保温 $4\sim 12\text{h}$,随后升温至 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 烧结 $6\sim 18\text{h}$,随后自然冷却至室温,将材料研磨成粉,过筛,得到浓度梯度镁掺杂的高镍锂离子电池正极材料。

[0028] 本发明的优点和有益效果:

[0029] 1、制备的前驱体具有较高的振实密度,较好的球形度与较窄的粒径分布。

[0030] 2、制备方法较为简单,与现有工艺设备兼容,成本低廉,操作简便,便于大规模应用。

[0031] 3、浓度梯度掺杂兼具掺杂与包覆于一体,增强了材料的结构与界面稳定性,改善了材料的循环性能、倍率性能与热稳定性。

附图说明

[0032] 图1为本发明提供的梯度正极材料前驱体的共沉淀反应示意图。

[0033] 图2为实施例3的前驱体SEM测试图。

[0034] 图3为实施例3的锂化后产物的SEM图。

[0035] 图4为实施例3的XRD测试图。

[0036] 图5为实施例3中颗粒截面的SEM示意图。

[0037] 图6为实施例3中颗粒内部金属元素强度变化趋势图。

[0038] 图7为实施例3与对比例1中材料的扣式电池循环性能图。

[0039] 图8为实施例3与对比例1中材料的扣式电池倍率性能图。

具体实施方式

[0040] 实施例1:

[0041] 为了进一步理解本发明,以下结合说明书和具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0042] 实施例1

[0043] 使用图1中所示反应装置,将 NiCl_2 , CoCl_2 , MgCl_2 按摩尔比分别为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mg}=0.85:0.10:0.05$ 的比例称量一定质量药品,将 NiCl_2 , CoCl_2 配制镍钴溶液3L,浓度为 0.5mol/L , MgCl_2 配制富镁溶液1L,浓度为 0.075mol/L ,配制 1mol/L 的氢氧化钠溶液,配制浓度为 0.1mol/L 的氨水溶液3L,用蠕动泵将富镁溶液以速度 0.05L/h 加入到2L去离子水中,形成贫镁溶液,在反应釜中加入 0.05mol/L 氨水溶液1L作为底液,同时将镍钴溶液,贫镁溶液,氨水

溶液用蠕动泵并流入反应釜中,流量均为0.15L/h,反应温度为40℃,搅拌转速为300rpm/min,将NaOH溶液泵入反应釜中,调控溶液pH值为10.5。20h后反应结束,镍钴溶液,富镁溶液,贫镁溶液,氨水同时消耗完毕,进行5h陈化后,进行固液分离,使用去离子水过滤洗涤分离后获得的前驱体,直至滤液pH值为7左右,最后在110℃的干燥。所得前驱体平均组分可表示为 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$,各元素在球形前驱体内的分布表现为:由内到外,Ni、Co浓度递减,Mg浓度递增。

[0044] 取干燥后前驱体0.5g,与 LiCO_3 以 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=1.03$ 比例在研钵中充分混合,在氧气气氛的管式炉中先400℃保温4h,之后升温至650℃烧结8h,自然冷却到室温,研磨后过筛,得到浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料。

[0045] 实施例2

[0046] 使用图1中所示反应装置,将 NiCl_2 , CoCl_2 , MgCl_2 按摩尔比分别为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mg}=0.90:0.07:0.03$ 的比例称量一定质量药品,将 NiCl_2 , CoCl_2 配制镍钴溶液5L,浓度为2mol/L, MgCl_2 配制富镁溶液1L,浓度为0.031mol/L,配制2mol/L的氢氧化钠溶液,配制浓度为0.3mol/L的氨水溶液5L,用蠕动泵将富镁溶液以速度0.025L/h加入到4L去离子水中,形成贫镁溶液,在反应釜中加入0.1mol/L氨水溶液1L作为底液,同时将镍钴溶液,贫镁溶液,氨水溶液用蠕动泵并流入反应釜中,流量均为0.125L/h,反应温度为50℃,搅拌转速为800rpm/min,将NaOH溶液泵入反应釜中,调控溶液pH值为10.7。40h后反应结束,镍钴溶液,富镁溶液,贫镁溶液,氨水同时消耗完毕,进行30h陈化后,进行固液分离,使用去离子水过滤洗涤分离后获得的前驱体,直至滤液pH值为7左右,最后在110℃的干燥。所得前驱体平均组分可表示为 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mg}_{0.03}(\text{OH})_2$,各元素在球形前驱体内的分布表现为:由内到外,Ni、Co浓度递减,Mg浓度递增。

[0047] 取干燥后前驱体0.5g,与 LiCO_3 以 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=1.05$ 比例在研钵中充分混合,在氧气气氛的管式炉中先500℃保温6h,之后升温至700℃烧结12h,自然冷却到室温,研磨后过筛,得到浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料。

[0048] 实施例3

[0049] 使用图1中所示反应装置,将 NiSO_4 , CoSO_4 , MgSO_4 按摩尔比分别为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mg}=0.90:0.07:0.03$ 的比例称量一定质量药品,将 NiSO_4 , CoSO_4 配制镍钴溶液5L,浓度为2mol/L, MgSO_4 配制富镁溶液1L,浓度为0.031mol/L,配制2mol/L的氢氧化钠溶液,配制浓度为0.3mol/L的氨水溶液5L,用蠕动泵将富镁溶液以速度0.025L/h加入到4L去离子水中,形成贫镁溶液,在反应釜中加入0.1mol/L氨水溶液1L作为底液,同时将镍钴溶液,贫镁溶液,氨水溶液用蠕动泵并流入反应釜中,流量均为0.125L/h,反应温度为50℃,搅拌转速为800rpm/min,将NaOH溶液泵入反应釜中,调控溶液pH值为10.7。40h后反应结束,镍钴溶液,富镁溶液,贫镁溶液,氨水同时消耗完毕,进行30h陈化后,进行固液分离,使用去离子水过滤洗涤分离后获得的前驱体,直至滤液pH值为7左右,最后在110℃的干燥。所得前驱体平均组分可表示为 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mg}_{0.03}(\text{OH})_2$,形貌如图2所示,其截面形貌如图5所示,各元素在球形前驱体内的分布表现为:由内到外,Ni、Co浓度递减,Mg浓度递增,变化规律如图6所示。

[0050] 取干燥后前驱体1g,与 LiOH 以 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=1.05$ 比例在研钵中充分混合,在氧气气氛的管式炉中先500℃保温6h,之后升温至700℃烧结12h,自然冷却到室温,研磨后过筛,得到浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料,形貌如图3所示。将烧结过后的材料经

过XRD测试得到相关的晶体信息,如图4所示,符合三元材料的特征。组装电池后测试其电化学性能,其循环性能与对比材料相比如图7所示,倍率性能对比如图8所示。

[0051] 实施例4

[0052] 使用图1中所示反应装置,将 NiSO_4 , CoSO_4 , MgSO_4 按摩尔比分别为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mg}=0.92:0.05:0.03$ 的比例称量一定质量药品,将 NiSO_4 , CoSO_4 配制镍钴溶液10L,浓度为 5mol/L , MgSO_4 配制富镁溶液2L,浓度为 0.775mol/L ,配制 5mol/L 的氢氧化钠溶液,配制浓度为 1mol/L 的氨水溶液10L,用蠕动泵将富镁溶液以速度 0.033L/h 加入到8L去离子水中,形成贫镁溶液,在反应釜中加入 0.1mol/L 氨水溶液10L作为底液,同时将镍钴溶液,贫镁溶液,氨水溶液用蠕动泵并流入反应釜中,流量均为 0.166L/h ,反应温度为 60°C ,搅拌转速为 900rpm/min ,将 NaOH 溶液泵入反应釜中,调控溶液pH值为11.60h后反应结束,镍钴溶液,富镁溶液,贫镁溶液,氨水同时消耗完毕,进行80h陈化后,进行固液分离,使用去离子水过滤洗涤分离后获得的前驱体,直至滤液pH值为7左右,最后在 110°C 的干燥。所得前驱体平均组分可表示为 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.03}(\text{OH})_2$,各元素在球形前驱体内的分布表现为:由内到外, Ni 、 Co 浓度递减, Mg 浓度递增。

[0053] 取干燥后前驱体1g,与 LiOH 以 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=1.1$ 比例在研钵中充分混合,在氧气气氛的管式炉中先 550°C 保温12h,之后升温至 800°C 烧结18h,自然冷却到室温,研磨后过筛,得到浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料。

[0054] 实施例5

[0055] 使用图1中所示反应装置,将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 按摩尔比分别为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mg}=0.92:0.05:0.03$ 的比例称量一定质量药品,将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 配制镍钴溶液10L,浓度为 5mol/L , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 配制富镁溶液2L,浓度为 0.775mol/L ,配制 5mol/L 的氢氧化钠溶液,配制浓度为 1mol/L 的氨水溶液10L,用蠕动泵将富镁溶液以速度 0.033L/h 加入到8L去离子水中,形成贫镁溶液,在反应釜中加入 0.1mol/L 氨水溶液10L作为底液,同时将镍钴溶液,贫镁溶液,氨水溶液用蠕动泵并流入反应釜中,流量均为 0.166L/h ,反应温度为 60°C ,搅拌转速为 900rpm/min ,将 NaOH 溶液泵入反应釜中,调控溶液pH值为11.60h后反应结束,镍钴溶液,富镁溶液,贫镁溶液,氨水同时消耗完毕,进行80h陈化后,进行固液分离,使用去离子水过滤洗涤分离后获得的前驱体,直至滤液pH值为7左右,最后在 110°C 的干燥。所得前驱体平均组分可表示为 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.03}(\text{OH})_2$,各元素在球形前驱体内的分布表现为:由内到外, Ni 、 Co 浓度递减, Mg 浓度递增。

[0056] 取干燥后前驱体1g,与 LiOH 以 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=1.1$ 比例在研钵中充分混合,在氧气气氛的管式炉中先 550°C 保温12h,之后升温至 800°C 烧结18h,自然冷却到室温,研磨后过筛,得到浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料。

[0057] 实施例6

[0058] 使用图1中所示反应装置,将 NiSO_4 , CoSO_4 , MgSO_4 按摩尔比分别为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mg}=0.95:0.03:0.02$ 的比例称量一定质量药品,将 NiSO_4 , CoSO_4 配制镍钴溶液10L,浓度为 5mol/L , MgSO_4 配制富镁溶液2L,浓度为 0.51mol/L ,配制 5mol/L 的氢氧化钠溶液,配制浓度为 1mol/L 的氨水溶液10L,用蠕动泵将富镁溶液以速度 0.033L/h 加入到8L去离子水中,形成贫镁溶液,在反应釜中加入 0.1mol/L 氨水溶液10L作为底液,同时将镍钴溶液,贫镁溶液,氨水溶液用蠕动泵并流入反应釜中,流量均为 0.166L/h ,反应温度为 70°C ,搅拌转速为 900rpm/min ,

将NaOH溶液泵入反应釜中,调控溶液pH值为11.5。60h后反应结束,镍钴溶液,富镁溶液,贫镁溶液,氨水同时消耗完毕,进行80h陈化后,进行固液分离,使用去离子水过滤洗涤分离后获得的前驱体,直至滤液pH值为7左右,最后在110℃的干燥。所得前驱体平均组分可表示为 $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$,各元素在球形前驱体内的分布表现为:由内到外,Ni、Co浓度递减,Mg浓度递增。

[0059] 取干燥后前驱体1g,与LiOH以 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=1.1$ 比例在研钵中充分混合,在氧气气氛的管式炉中先550℃保温12h,之后升温至800℃烧结18h,自然冷却到室温,研磨后过筛,得到浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料。

[0060] 实施例7

[0061] 使用图1中所示反应装置,将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 按摩尔比分别为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mg}=0.95:0.03:0.02$ 的比例称量一定质量药品,将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 配制镍钴溶液10L,浓度为5mol/L, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 配制富镁溶液2L,浓度为0.51mol/L,配制5mol/L的氢氧化钠溶液,配制浓度为1mol/L的氨水溶液10L,用蠕动泵将富镁溶液以速度0.033L/h加入到8L去离子水中,形成贫镁溶液,在反应釜中加入0.1mol/L氨水溶液10L作为底液,同时将镍钴溶液,贫镁溶液,氨水溶液用蠕动泵并流入反应釜中,流量均为0.166L/h,反应温度为70℃,搅拌转速为900rpm/min,将NaOH溶液泵入反应釜中,调控溶液pH值为11.5。60h后反应结束,镍钴溶液,富镁溶液,贫镁溶液,氨水同时消耗完毕,进行80h陈化后,进行固液分离,使用去离子水过滤洗涤分离后获得的前驱体,直至滤液pH值为7左右,最后在110℃的干燥。所得前驱体平均组分可表示为 $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$,各元素在球形前驱体内的分布表现为:由内到外,Ni、Co浓度递减,Mg浓度递增。

[0062] 取干燥后前驱体1g,与LiOH以 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=1.1$ 比例在研钵中充分混合,在氧气气氛的管式炉中先550℃保温12h,之后升温至800℃烧结18h,自然冷却到室温,研磨后过筛,得到浓度梯度镁掺杂高镍锂离子电池正极材料。

[0063] 对比例1

[0064] 一种无浓度梯度的高镍正极材料,材料中的金属离子比例为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mg}=0.90:0.07:0.03$ 。 NiSO_4 , CoSO_4 , MgSO_4 以摩尔比为0.90:0.07:0.03称量一定质量药品,配置成浓度为2mol/L的镍钴镁溶液。另配浓度为0.3mol/L的氨水溶液和浓度为2mol/L的氢氧化钠溶液。将以上三种溶液置于搅拌器上进行充分的搅拌,使溶质完全地溶解。向反应釜中加入0.1mol/L氨水溶液2L作为底液,使用蠕动泵将镍钴镁溶液,氨水和氢氧化钠溶液同时泵入反应釜,设置搅拌桨的搅拌速度为800rpm/min,反应温度为50℃,期间通过调节氢氧化钠溶液的进液速度,使pH稳定在10.7。加料完毕后,陈化20h,从反应釜中取出反应液,抽滤、干燥,得到镍钴镁前驱体。取充分干燥的镍钴镁前驱体1g,与LiOH充分地混合,其中 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mg})=1.05$,在管式炉中通入氧气气氛,在500℃保温6h,之后再升温至700℃,保温12h后,自然降温至室温,焙烧得到的产物经过研磨、过筛得到对比镍钴镁正极材料。

[0065] 综上所述,以上实施例仅为阐述相关原理与实施方式,并不用以限制本发明,凡在不脱离本发明原理的前提下,对本发明所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

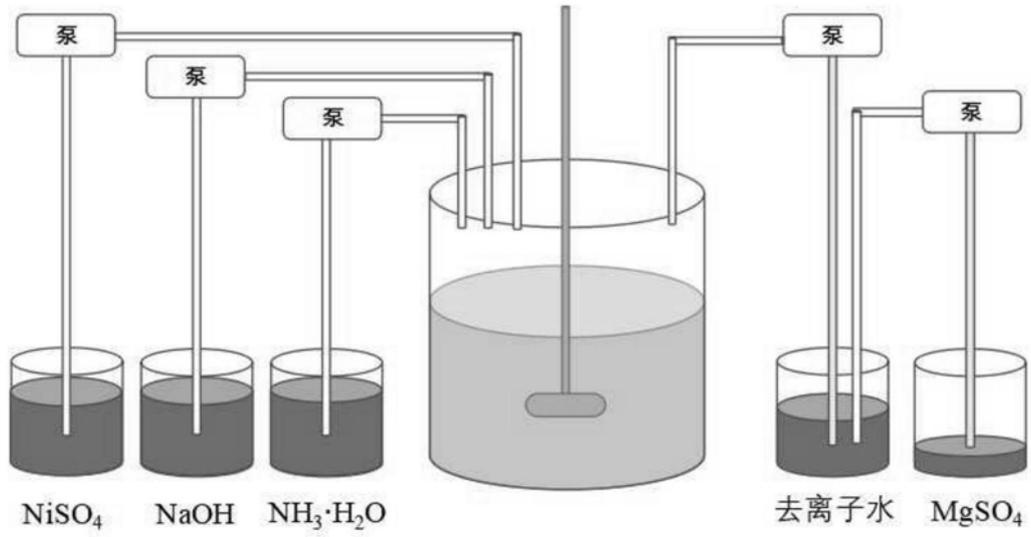


图1

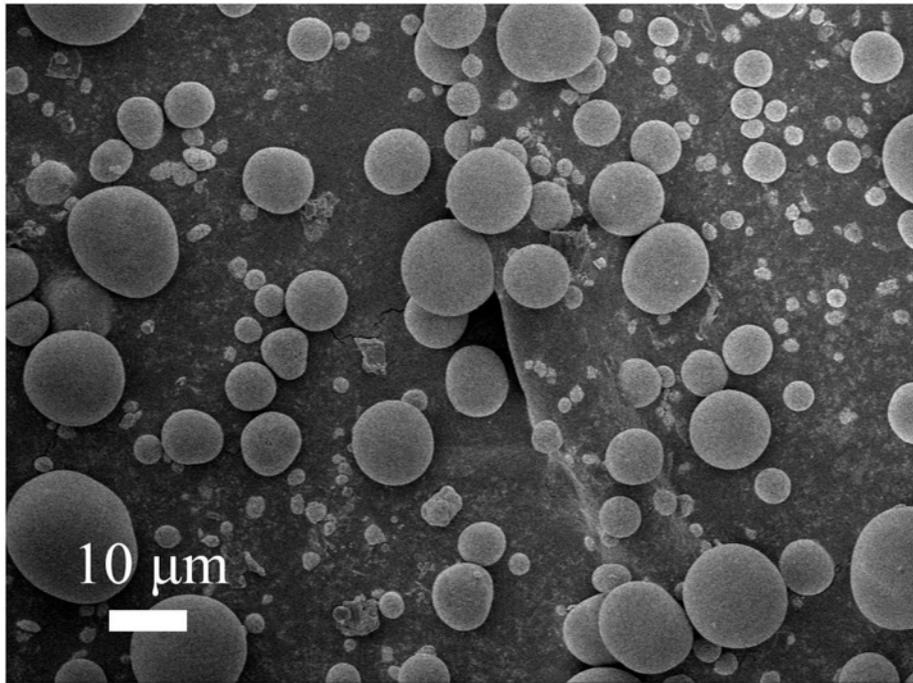


图2

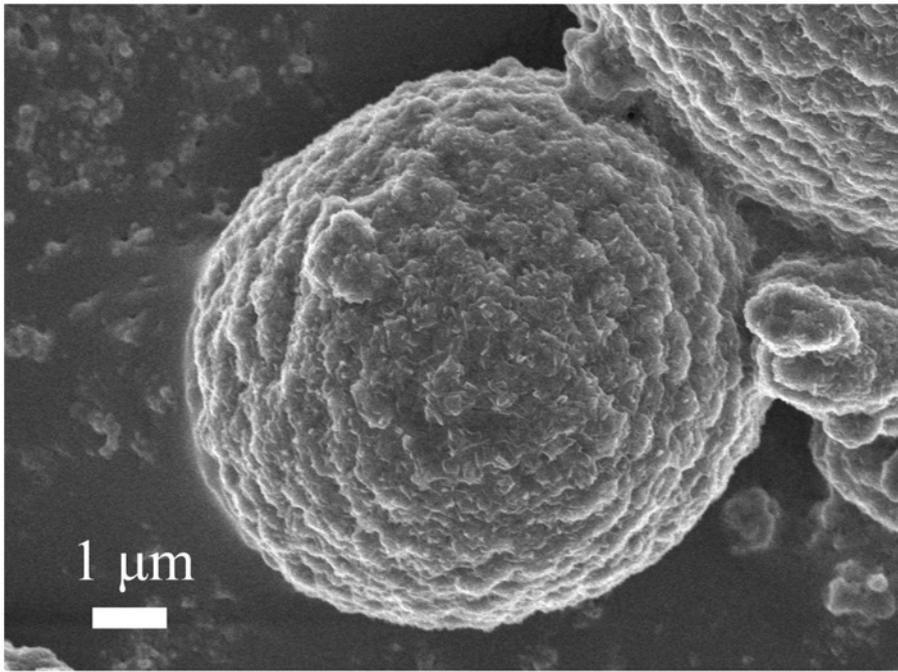


图3

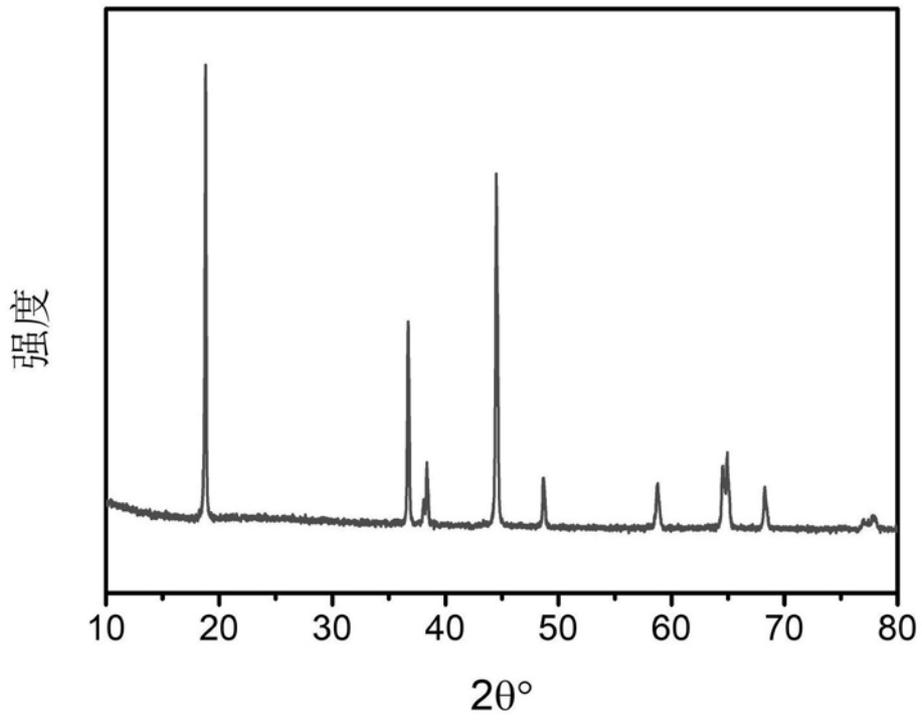


图4

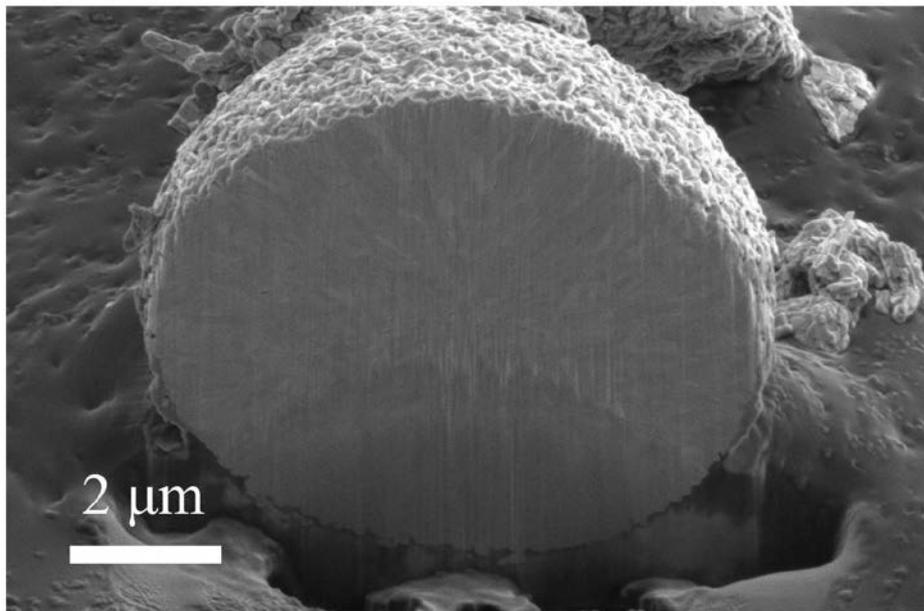


图5

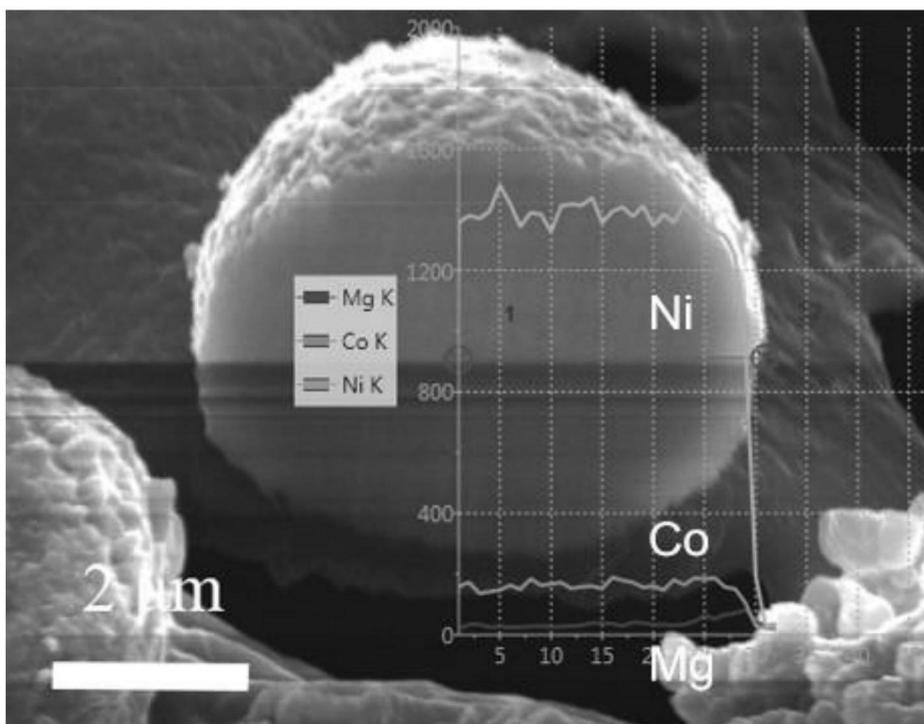


图6

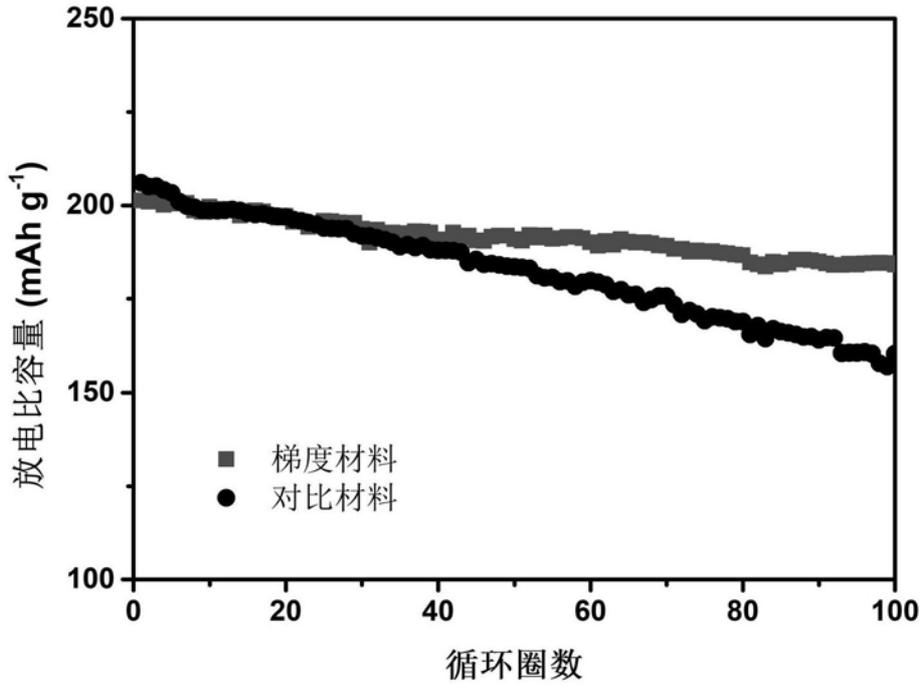


图7

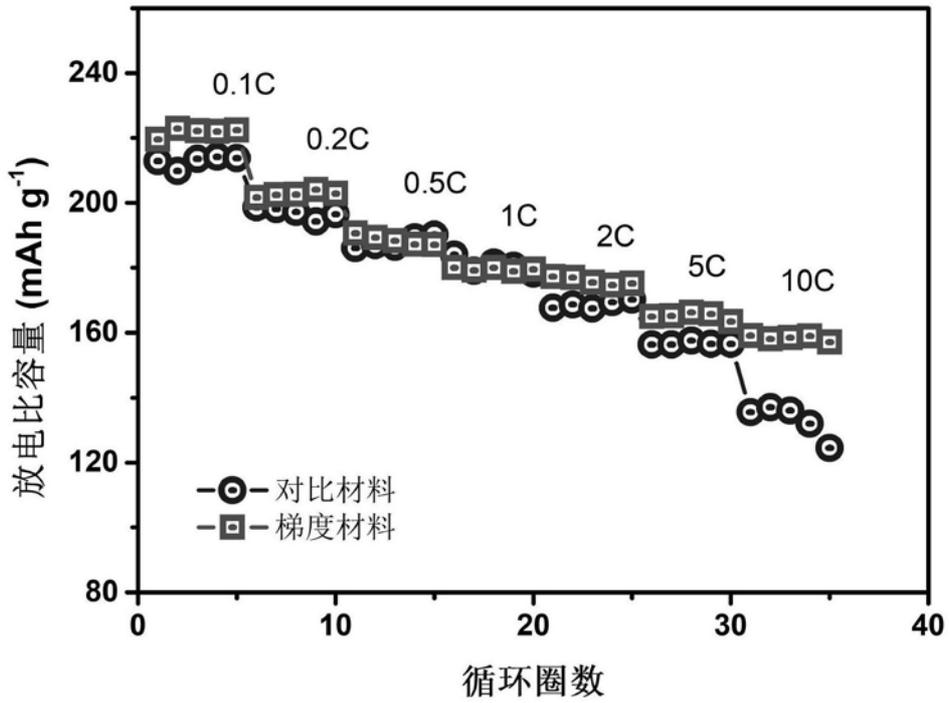


图8