



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116062801 A

(43) 申请公布日 2023.05.05

(21) 申请号 202310255919.4

(22) 申请日 2023.03.16

(71) 申请人 荆门市格林美新材料有限公司

地址 448124 湖北省荆门市荆门高新区·掇刀区迎春大道3号

(72) 发明人 刘文泽 段小波 许开华 于杨

张坤 赵亚强 杨广杰 董石玉

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 潘登

(51) Int. Cl.

C01G 51/06 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

H01M 4/52 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

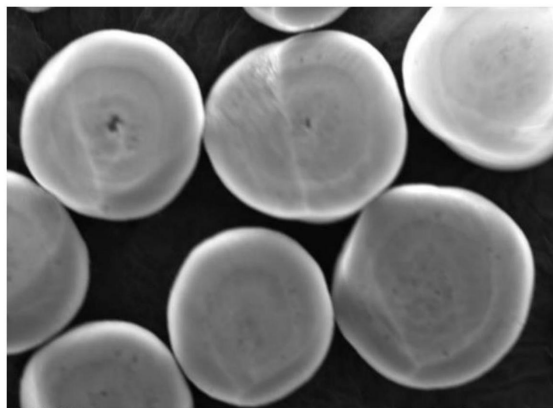
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种碳酸钴及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明提供了一种碳酸钴及其制备方法和用途。所述制备方法包括以下步骤：将第一钴铝混合盐溶液与沉淀剂溶液并流加入底液中进行第一共沉淀反应，达到第一目标粒径后，将第一钴铝混合盐溶液替换为第二钴铝混合盐溶液，与沉淀剂溶液进行第二共沉淀反应，达到第二目标粒径后，将第二钴铝混合盐溶液替换为第三钴铝混合盐溶液，与沉淀剂溶液进行第三共沉淀反应，得到所述碳酸钴；其中，第一钴铝混合盐溶液、第二钴铝混合盐溶液和第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度依次增加。本发明制备得到了核壳结构的由内至外铝掺杂量依次增加的掺铝碳酸钴，调控了碳酸钴形貌的阶梯分布，有效抑制了掺铝碳酸钴中Al的偏析现象，得到了性能优异的钴酸锂前驱体。



1. 一种碳酸钴的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

将第一钴铝混合盐溶液与沉淀剂溶液并流加入底液中进行第一共沉淀反应,达到第一目标粒径后,将第一钴铝混合盐溶液替换为第二钴铝混合盐溶液,与沉淀剂溶液进行第二共沉淀反应,达到第二目标粒径后,将第二钴铝混合盐溶液替换为第三钴铝混合盐溶液,与沉淀剂溶液进行第三共沉淀反应,得到所述碳酸钴;

其中,第一钴铝混合盐溶液、第二钴铝混合盐溶液和第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度依次增加。

2. 根据权利要求1所述的碳酸钴的制备方法,其特征在于,第一钴铝混合盐溶液中钴的质量浓度为80~110g/L;

优选地,第一钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为2~5g/L;

优选地,第一钴铝混合盐溶液与沉淀剂溶液的进料量之比为1:(2~4);

优选地,所述沉淀剂的质量浓度为210~260g/L;

优选地,所述第一共沉淀反应过程中的pH值为7~9;

优选地,所述第一共沉淀反应过程中的温度为35~70℃;

优选地,所述第一共沉淀反应过程中的转速为100~300r/min;

优选地,第一目标粒径为5~7 μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的碳酸钴的制备方法,其特征在于,第二钴铝混合盐溶液中钴的质量浓度为80~110g/L;

优选地,第二钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为5~9g/L;

优选地,所述第二目标粒径为12~15 μm 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的碳酸钴的制备方法,其特征在于,第二共沉淀反应过程中,第二钴铝混合盐溶液的进料量和沉淀剂溶液的进料量以固定比例依次增加至目标进料量;

优选地,所述依次增加的过程中,每4~10h增加一次进料量;

优选地,所述依次增加过程中,每次增加的进料量为1~4L/h。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的碳酸钴的制备方法,其特征在于,第三钴铝混合盐溶液中钴的质量浓度为80~110g/L;

优选地,第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为10~13g/L;

优选地,第三共沉淀反应结束后,将反应得到的物料依次进行洗涤和干燥;

优选地,所述洗涤的温度为50~80℃;

优选地,所述干燥的温度为50~120℃。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的碳酸钴的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

将第一钴铝混合盐溶液与沉淀剂溶液以1:(2~4)的进料量之比并流加入底液中,pH值为7~9的环境中,在35~70℃下以100~300r/min的转速进行第一共沉淀反应,达到第一目标粒径5~7 μm 后,将第一钴铝混合盐溶液替换为第二钴铝混合盐溶液,与沉淀剂溶液进行第二共沉淀反应,第二共沉淀反应过程中,第二钴铝混合盐溶液的进料量和沉淀剂溶液的进料量以固定比例每4~10h增加1~4L/h的进料量至目标进料量,达到第二目标粒径12~15 μm 后,将第二钴铝混合盐溶液替换为第三钴铝混合盐溶液,与沉淀剂溶液进行第三共沉

淀反应,洗涤,干燥,得到所述碳酸钴;

其中,第一钴铝混合盐溶液、第二钴铝混合盐溶液和第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度依次增加;第一钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为2~5g/L;第二钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为5~9g/L;第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为10~13g/L。

7.一种碳酸钴,其特征在于,所述碳酸钴由如权利要求1-6任一项所述的碳酸钴的制备方法制备得到,所述碳酸钴由内至外包括掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层;其中,掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层中铝的掺杂量依次增加。

8.根据权利要求7所述的碳酸钴,其特征在于,所述第二掺铝层的紧密度高于所述第一掺铝层的紧密程度和所述掺铝内核的紧密程度。

9.一种钴酸锂正极材料,其特征在于,所述钴酸锂正极材料由四氧化三钴与锂源混合烧结后得到;所述四氧化三钴由如权利要求7或8所述的碳酸钴煅烧后得到。

10.一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括如权利要求9所述的钴酸锂正极材料。

一种碳酸钴及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种碳酸钴及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 随着电池行业的快速发展,A1是工业上常见的一种LCO改性的掺杂元素。经过大量的科研检测发现掺杂A1具有以下优势:1、A1在LCO的电化学窗口下没有电化学活性,因此是一种很稳定的掺杂元素,可以有效的提高材料的热稳定性和循环性能;2、A1³⁺ (53.5pm)与Co³⁺ (54.5pm)半径相似,因此很容易在不影响结构的情况下掺入晶胞内部;3、作为地壳中含量第三的元素,其储量丰富价格便宜;4、A1-O键强度高于Co-O键,LCO充放电过程中,材料的晶格尺寸变小,从而提高了电池的工作电压。

[0003] 然而,常规单一形貌的掺铝碳酸钴,当A1掺杂到达一定值时,过高的掺铝量会导致LCO的电容量下降,得不偿失。

[0004] CN108649219公开了一种大粒径掺铝四氧化三钴的制备方法,采用的是半连续工艺,工作效率高,但是掺铝量相对较低,无法满足高电压的需求,对高铝掺杂没有提出好的解决办法。

[0005] 虽然采用浓密法可实现铝的较高掺杂量,但是采用浓密法制备碳酸钴时,进浓密器前后会对反应系统稳定性产生冲击,造成局部不稳定,而铝一旦出现分布不均匀就会对后续铝分布产生影响,这一连串的现象最终导致在单个颗粒内部铝分布不均匀以及颗粒之间铝分布不均匀,从而影响到材料的电化学性能。

[0006] 如CN108275729A公开了一种制备碳酸钴的系统及方法,该系统包括与反应釜相连的溢流槽,所述溢流槽的溢流槽溢流口连接至浓密器的浓密入料口;所述溢流槽的溢流槽出料口连接至所述反应釜的进料口,所述浓密器的浓密出料口连接至所述反应釜的进料口;该方法包括反应釜底部的产品由反应釜底部的排料口排出;所述反应釜上部的物料由反应釜上部的反应釜溢流口溢出,并经溢流槽沉降和/或浓密器浓密后,返回所述反应釜内继续参与反应,该文献中制备碳酸钴的全程均采用了浓密法,这会导致铝的分布不均匀。

[0007] 因此,如何抑制掺铝碳酸钴中铝的偏析,兼顾高稳定性与高比表,同时将其制备得到钴酸锂时,提升电化学性能,是急需解决的技术问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种碳酸钴及其制备方法和用途。本发明提供的制备方法,分阶段制备得到了核壳结构的由内至外铝掺杂量依次增加的掺铝碳酸钴,且根据不同掺杂量调控碳酸钴形貌的阶梯分布,有效抑制了掺铝碳酸钴中A1的偏析现象,得到了性能优异的钴酸锂前驱体,从而改善了钴酸锂的循环性能和倍率性能,保证其高电压的同时,减少了容量损失。

[0009] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供一种碳酸钴的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0011] 将第一钴铝混合盐溶液与沉淀剂溶液并流加入底液中进行第一共沉淀反应,达到第一目标粒径后,将第一钴铝混合盐溶液替换为第二钴铝混合盐溶液,与沉淀剂溶液进行第二共沉淀反应,达到第二目标粒径后,将第二钴铝混合盐溶液替换为第三钴铝混合盐溶液,与沉淀剂溶液进行第三共沉淀反应,得到所述碳酸钴;

[0012] 其中,第一钴铝混合盐溶液、第二钴铝混合盐溶液和第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度依次增加。

[0013] 本发明提供的制备方法,通过改变不同反应段原料的掺铝量(即铝的质量浓度),实现A1在碳酸钴中的阶梯分布,从核心到表面逐渐增加掺A1量,即能保证钴酸锂的电容量,也可提升其循环稳定性;同时本发明提供的制备方法,使得碳酸钴从核心到表面,A1的掺杂量改变的同时,形貌也随之改变,掺A1量较低的核心为结构稳定的块状形貌,掺A1量中等的中部为能更好提供电容量的片层状(即中间层较为疏松),掺A1量较高的表层为抑制A1偏析的结构稳定的紧密片状形貌,梯度掺A1可以保证碳酸锂具有较高容量的同时,提高其循环性能,同时,核壳形貌结构碳酸钴通过结构改性,减少高掺铝情况下铝的表面偏析问题,又可以提高材料结构稳定性,还可以改善钴酸锂的循环性能和倍率性能,保证其高电压的同时,减少了容量损失,为正极材料厂提供了性能优异的前驱体。

[0014] 本发明中,钴铝作为混合盐直接加入,更有利于A1的均匀分布,如果将铝盐单独加入并调控浓度,增加成本的同时,也容易造成钴铝分相。

[0015] 优选地,第一钴铝混合盐溶液中钴的质量浓度为80~110g/L,例如80g/L、90g/L、100g/L或110g/L等。

[0016] 优选地,第一钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为2~5g/L,例如2g/L、2.5g/L、3g/L、3.5g/L、4g/L、4.5g/L或5g/L等。

[0017] 优选地,第一钴铝混合盐溶液与沉淀剂溶液的进料量之比为1:(2~4),例如1:2、1:2.5、1:3、1:3.5或1:4等。

[0018] 优选地,所述沉淀剂的质量浓度为210~260g/L,例如210g/L、220g/L、230g/L、240g/L、250g/L或260g/L等。

[0019] 优选地,所述第一共沉淀反应过程中的pH值为7~9,例如7、7.3、7.5、7.7、8、8.3、8.5、8.8或9等。

[0020] 优选地,所述第一共沉淀反应过程中的温度为35~70℃,例如35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃或70℃等。

[0021] 优选地,所述第一共沉淀反应过程中的转速为100~300r/min,例如100r/min、150r/min、200r/min、250r/min或300r/min等。

[0022] 优选地,第一目标粒径为5~7 μm ,例如5 μm 、5.5 μm 、6 μm 、6.5 μm 或7 μm 等。

[0023] 本发明中,第一目标粒径过大,会导致正极材料比表面积降低,降低其电容量,而过小,又会导致核心不稳定,后续烧结过程中形成空心。

[0024] 优选地,第二钴铝混合盐溶液中钴的质量浓度为80~110g/L,例如80g/L、90g/L、100g/L或110g/L等。

[0025] 优选地,第二钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为5~9g/L,例如5g/L、5.5g/L、6g/L、6.5g/L、7g/L、7.5g/L、8g/L、8.5g/L或9g/L等。

[0026] 优选地,所述第二目标粒径为12~15 μm ,例如12 μm 、12.5 μm 、13 μm 、13.5 μm 、14 μm 、

14.5 μm 或15 μm 等。

[0027] 本发明中,第二目标粒径过大,形貌容易形成A1偏析,而过小,又过大会无法抑制偏析,且降低正极材料的结构稳定性。

[0028] 优选地,第二共沉淀反应过程中,第二钴铝混合盐溶液的进料量和沉淀剂溶液的进料量以固定比例依次增加至目标进料量。

[0029] 本发明中,第一共沉淀反应过程中为常规进料方式,即常规制备内核的进料过程,保证碳酸钴以固定的生长速度生长,第二共沉淀反应过程中,原料的进料量依次增加,可以调控中间掺铝层的形貌,中间掺铝层更为疏松;第三共沉淀反应过程中,原料的进料量保持不变,即固定进料量(不采取依次增加至目标进料量的方式,而是选用固定进料量)得到了最外层结构紧密的掺铝层;即本发明中调控不同阶段的进料方式,实现了碳酸钴形貌的调控,得到了分层的核壳结构且层与层之间结构不同的颗粒,结合本发明制备过程中铝的质量浓度的变化,层与A1掺杂量相对应,减少高掺铝情况下铝的表面偏析问题,又可以提高材料结构稳定性,还可以改善钴酸锂的循环性能和倍率性能,保证其高电压的同时,减少了容量损失,为正极材料厂提供了性能优异的前驱体。

[0030] 优选地,所述依次增加的过程中,每4~10h增加一次进料量,例如4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h等。

[0031] 优选地,所述依次增加过程中,每次增加的进料量为1~4L/h,例如1L/h、2L/h、3L/h或4L/h等。

[0032] 本发明中,时间过短,会导致形貌紧密,降低电容量,过长会过于疏松,影响材料结构稳定性;进料量过多,会影响反应体系平衡;过少会延长反应时间,影响效率。。

[0033] 优选地,第三钴铝混合盐溶液中钴的质量浓度为80~110g/L,例如80g/L、90g/L、100g/L或110g/L等。

[0034] 优选地,第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为10~13g/L,例如10g/L、10.5g/L、11g/L、11.5g/L、12g/L、12.5g/L或13g/L等。

[0035] 本发明中,第一钴铝混合盐溶液、第二钴铝混合盐溶液和第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度依次增加,在上述数值范围内,保证第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度>第二钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度>第一钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度,即使数值范围存在端点值,也依然要保证其依次增加的规律。

[0036] 优选地,第三共沉淀反应结束后,将反应得到的物料依次进行洗涤和干燥。

[0037] 优选地,所述洗涤的温度为50~80 $^{\circ}\text{C}$,例如50 $^{\circ}\text{C}$ 、55 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、65 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、75 $^{\circ}\text{C}$ 或80 $^{\circ}\text{C}$ 等。

[0038] 优选地,所述干燥的温度为50~120 $^{\circ}\text{C}$,例如50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 、110 $^{\circ}\text{C}$ 或120 $^{\circ}\text{C}$ 等。

[0039] 作为优选的技术方案,所述制备方法包括以下步骤:

[0040] 将第一钴铝混合盐溶液与沉淀剂溶液以1:(2~4)的进料量之比并流加入底液中,pH值为7~9的环境中,在35~70 $^{\circ}\text{C}$ 下以100~300r/min的转速进行第一共沉淀反应,达到第一目标粒径5~7 μm 后,将第一钴铝混合盐溶液替换为第二钴铝混合盐溶液,与沉淀剂溶液进行第二共沉淀反应,第二共沉淀反应过程中,第二钴铝混合盐溶液的进料量和沉淀剂溶液的进料量以固定比例每4~10h增加1~4L/h的进料量至目标进料量,达到第二目标粒径

12~15 μm 后,将第二钴铝混合盐溶液替换为第三钴铝混合盐溶液,与沉淀剂溶液进行第三共沉淀反应,洗涤,干燥,得到所述碳酸钴;

[0041] 其中,第一钴铝混合盐溶液、第二钴铝混合盐溶液和第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度依次增加;第一钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为2~5g/L;第二钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为5~9g/L;第三钴铝混合盐溶液中铝的质量浓度为10~13g/L。

[0042] 本发明提供的第二共沉淀反应过程以及第三共沉淀反应过程中的制备参数,在第一共沉淀反应参数的基础上,依据实际需要适应性调整即可。

[0043] 第二方面,本发明提供一种碳酸钴,所述碳酸钴由如第一方面所述的碳酸钴的制备方法制备得到,所述碳酸钴由内至外包括掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层;其中,掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层中铝的掺杂量依次增加。

[0044] 优选地,所述第二掺铝层的紧密度高于所述第一掺铝层的紧密程度和所述掺铝内核紧密程度。

[0045] 本发明中,第二层掺铝层的紧密程度高于其余两层的紧密程度(内核和中间的第一层),这样抑制A1偏析的同时,已可以增强钴酸锂正极材料的表面结构稳定性,进而增强其循环稳定性。

[0046] 本发明提供的碳酸钴,铝的掺杂量由内至外依次递增,同时结合特殊的形貌结构,从核心到表面逐渐增加掺A1量,即能保证LCO的电容量,也可提升其循环稳定性。但是,当表面A1掺杂量较高时,A1很容易出现偏析现象,导致A1分布不均。通过改变反应条件,使得碳酸钴从核心到表面,A1的掺杂量改变的同时,形貌也随之改变。掺A1量较低的核心为结构稳定的块状形貌,掺A1量中等的中部为能更好提供电容量的片层状,掺A1量较高的表层是抑制A1偏析的结构稳定的紧密片状形貌。减少高掺铝情况下铝的表面偏析问题,又可以提高材料结构稳定性,还可以改善钴酸锂的循环性能和倍率性能,为正极材料厂提供性能优异的前驱体。

[0047] 第三方面,本发明提供一种钴酸锂正极材料,所述钴酸锂正极材料由四氧化三钴与锂源混合烧结后得到;所述四氧化三钴由如第二方面所述的碳酸钴煅烧后得到。

[0048] 第四方面,本发明还提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括如第三方面所述的钴酸锂正极材料。

[0049] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0050] 本发明提供的制备方法,通过改变不同反应段原料的掺铝量(即铝的质量浓度),实现A1在碳酸钴中的阶梯分布,从核心到表面逐渐增加掺A1量,即能保证钴酸锂的电容量,也可提升其循环稳定性;当表面A1掺杂量较高时,A1很容易出现偏析现象,导致A1分布不均,本发明进一步通过改变反应条件,使得碳酸钴从核心到表面,A1的掺杂量改变的同时,形貌也随之改变,掺A1量较低的核心为结构稳定的块状形貌,掺A1量中等的中部为能更好提供电容量的片层状(即中间层较为疏松),掺A1量较高的表层为抑制A1偏析的结构稳定的紧密片状形貌,梯度掺A1可以保证碳酸锂具有较高容量的同时,提高其循环性能,同时,核壳形貌结构碳酸钴通过结构改性,减少高掺铝情况下铝的表面偏析问题,又可以提高材料结构稳定性,还可以改善钴酸锂的循环性能和倍率性能,保证其高电压的同时,减少了容量损失,为正极材料厂提供了性能优异的前驱体。电池中的正极材料由本发明提供的前驱体材料制得,且制备过程中,第二共沉淀反应过程中,原料的进料方式进行依次增加,且第三

沉淀过程中,以固定进料量进料,2~4.65V的电压范围下,电池在0.5C/1C的条件下的容量可达190mAh/g以上,循环100圈后的容量保持率可达90%以上,且0.5C/2C的倍率性能可达79%以上,实现了材料的综合性能的提升。

附图说明

- [0051] 图1为实施例1提供的掺铝碳酸钴中掺铝内核的SEM图。
- [0052] 图2为实施例1提供的掺铝碳酸钴中第一掺铝层的表面(第二目标粒径的颗粒)的SEM图。
- [0053] 图3为实施例1提供的掺铝碳酸钴的表面的SEM图。
- [0054] 图4为实施例1提供的掺铝碳酸钴的剖面SEM图。
- [0055] 图5为实施例1提供的掺铝碳酸钴的中Al的能谱图。

具体实施方式

[0056] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0057] 实施例1

[0058] 本实施例提供一种掺铝碳酸钴,所述掺铝碳酸钴由内至外包括掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层;其中,掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层中铝的掺杂量依次增加;掺铝内核为块状形貌,第一掺铝层为疏松的片层状形貌,第二掺铝层为紧密片状形貌(所述第二掺铝层的紧密度高于第一掺铝层的紧密度和掺铝内核的紧密度)。

[0059] 所述碳酸钴的制备方法如下:

[0060] (1)先将硫酸钴和硫酸铝配成Co浓度为100g/L和Al浓度为3g/L的溶液A(第一钴铝混合盐溶液);Co浓度为100g/L和Al浓度为7g/L的溶液B(第二钴铝混合盐溶液);Co浓度为100g/L和Al浓度为11g/L的溶液C(第三钴铝混合盐溶液),同时配制230g/L的碳铵溶液D(沉淀剂溶液);

[0061] (2)纯水加溶液D为反应底液,将溶液A和溶液D以1:3的进料比并流加入底液中,控制pH值为8,45℃下以200r/min的转速进行共沉淀反应,当反应粒径到达5μm后(内核),将A溶液替换为B溶液,B溶液和D溶液的进料比不变,每2h增加5L/h的进料量(第二次目标流量值为:70L/h),控制pH值为8,45℃下以200r/min的转速进行第二共沉淀反应,当碳酸钴粒径12μm时,将溶液B更换为溶液C,根据已固定的流量继续第三共沉淀反应,直到粒径达到要求值 $19 \pm 0.5 \mu\text{m}$,停釜;

[0062] (3)当颗粒粒径达到停釜粒径后,将反应的物料60℃的热水进行洗涤,然后100℃下烘干,得到所述碳酸钴。

[0063] 图1示出了实施例1提供的掺铝碳酸钴中掺铝内核的SEM图;图2示出了实施例1提供的掺铝碳酸钴中第一掺铝层的表面(第二目标粒径的颗粒)的SEM图;图3示出了实施例1提供的掺铝碳酸钴的表面的SEM图,从图1可以看出内核为块状形貌(掺铝内核),改形貌适用于反应初期,提供稳固内核的同时,也能够更快的成核团聚,减少反应时间。图2显示了第二层形貌为竖立细密片状晶组成(第一掺铝层),这样的形貌能够提供更大的比表面积,制备成电池后具有更好的电容量。图3为密实的横向片状晶将核心紧紧包裹(第二掺铝层),已

横向晶体抑制住Al相的偏析,同时,该形貌具有更好的结构稳定性,延缓了在电池使用中的结构坍塌,提高电池的循环能力。

[0064] 图4示出了实施例1提供的掺铝碳酸钴的剖面SEM图,从图4可以看出,合成的碳酸钴明显分为3层,且表面更加紧密,说明制备形貌确实逐层分布。

[0065] 图5示出了实施例1提供的掺铝碳酸钴的中Al的能谱图,从图5可以看出,合成的碳酸钴从第一层到第二层,再到第三层的Al含量逐步递增(即从内核到最外层,内核-第一掺铝层-第二掺铝层),且与形貌分布一一对应,证明Al掺杂量确实与形貌完全对应。

[0066] 实施例2

[0067] 本实施例提供一种掺铝碳酸钴,所述掺铝碳酸钴由内至外包括掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层;其中,掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层中铝的掺杂量依次增加;掺铝内核为块状形貌,第一掺铝层为疏松的片层状形貌,第二掺铝层为紧密片状形貌(所述第二掺铝层的紧密度高于第一掺铝层的紧密程度和掺铝内核的紧密程度)。

[0068] 所述碳酸钴的制备方法如下:

[0069] (1) 先将硝酸钴和硝酸铝配成Co浓度为80g/L和Al浓度为2g/L的溶液A(第一钴铝混合盐溶液);Co浓度为80g/L和Al浓度为5g/L的溶液B(第二钴铝混合盐溶液);Co浓度为80g/L和Al浓度为10g/L的溶液C(第三钴铝混合盐溶液),同时配制210g/L的碳铵溶液D(沉淀剂溶液);

[0070] (2) 纯水加溶液D为反应底液,将溶液A和溶液D以1:2的进料比并流加入底液中,控制pH值为7.5,50℃下以200r/min的转速进行共沉淀反应,当反应粒径到达6 μ m后(内核),将A溶液替换为B溶液,B溶液和D溶液的进料比不变,每1h增加1L/h的进料量(第二次目标流量值为:70L/h),控制pH值为7.5,40℃下以150r/min的转速进行第二共沉淀反应,当碳酸钴粒径13.5 μ m时,将溶液B更换为溶液C,根据已固定的流量继续第三共沉淀反应,直到粒径达到要求值19 \pm 0.5 μ m,停釜;

[0071] (3) 当颗粒粒径达到停釜粒径后,将反应的物料60℃的热水进行洗涤,然后100℃下烘干,得到所述碳酸钴。

[0072] 实施例3

[0073] 本实施例提供一种掺铝碳酸钴,所述掺铝碳酸钴由内至外包括掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层;其中,掺铝内核、第一掺铝层和第二掺铝层中铝的掺杂量依次增加;掺铝内核为块状形貌,第一掺铝层为疏松的片层状形貌,第二掺铝层为紧密片状形貌(所述第二掺铝层的紧密度高于第一掺铝层的紧密程度和掺铝内核的紧密程度)。

[0074] 所述碳酸钴的制备方法如下:

[0075] (1) 先将硫酸钴和硫酸铝配成Co浓度为110g/L和Al浓度为5g/L的溶液A(第一钴铝混合盐溶液);Co浓度为110g/L和Al浓度为9g/L的溶液B(第二钴铝混合盐溶液);Co浓度为110g/L和Al浓度为13g/L的溶液C(第三钴铝混合盐溶液),同时配制230g/L的碳铵溶液D(沉淀剂溶液);

[0076] (2) 纯水加溶液D为反应底液,将溶液A和溶液D以1:4的进料比并流加入底液中,控制pH值为8,45℃下以200r/min的转速进行共沉淀反应,当反应粒径到达7 μ m后(内核),将A溶液替换为B溶液,B溶液和D溶液的进料比不变,每4h增加10L/h的进料量(第二次目标流量值为:70L/h),控制pH值为8,45℃下以200r/min的转速进行第二共沉淀反应,当碳酸钴粒径

15 μ m时,将溶液B更换为溶液C,根据已固定的流量继续第三共沉淀反应,直到粒径达到要求值19 \pm 0.5 μ m,停釜;

[0077] (3) 当颗粒粒径达到停釜粒径后,将反应的物料60 $^{\circ}$ C的热水进行洗涤,然后100 $^{\circ}$ C下烘干,得到所述碳酸钴。

[0078] 实施例4

[0079] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例步骤(2)中将溶液A替换为溶液B后,直接以固定进料量进料(不进行进料量增加的过程)。

[0080] 其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0081] 实施例5

[0082] 本实施例与实施例1的区别为,本实施例步骤(2)中将溶液B替换为溶液C后,与第二共沉淀反应过程中的进料规律保持一致。

[0083] 其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0084] 对比例1

[0085] 本对比例与实施例1的区别为,本对比例中钴铝混合盐溶液中铝的浓度一致为11g/L,制备过程中不进行分阶段制备(依据第一阶段的参数进行制备),即未制备得到核壳结构的掺铝碳酸钴。

[0086] 其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0087] 将实施例1-5与对比例1提供的碳酸钴500 $^{\circ}$ C煅烧3h得到掺铝四氧化三钴,将掺铝四氧化三钴与氢氧化锂混合烧结得到钴酸锂正极材料。

[0088] 将实施例1-5与对比例1提供的钴酸锂正极材料制备得到正极极片,金属锂片为负极,装配扣式电池进行充放电测试,在2~4.65V的高电压范围下,然后在0.5C/1C条件下,测试电池的容量、100圈循环容量保持率和0.5C/2C的容量保持率。测试结果如表1所示。

[0089] 表1

| | 容量 (mAh/g) (2-4.65V) | 100 圈循环容量保 持率(% (2-4.65V) | 0.5C/2C 的容量保 持率(% (2-4.65V) |
|-------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 实施例 1 | 197 | 95 | 80 |
| 实施例 2 | 190 | 96 | 81 |
| 实施例 3 | 196 | 90 | 79 |
| 实施例 4 | 185 | 93 | 79 |
| 实施例 5 | 198 | 90 | 80 |
| 对比例 1 | 180 | 96 | 84 |

[0091] 从实施例1与实施例4的数据结果可知,第二共沉淀反应过程中,原料的进料方式

不进行依次增加,而是采取固定进料量进行进料,不利于形貌的保持,影响正极材料的比表面积,从而降低了电池的容量。

[0092] 从实施例1与实施例5的数据结果可知,第三共沉淀反应过程中,原料的进料方式不采取固定进料量的方式进料,会导致电池循环容量保持率严重下降。

[0093] 从实施例1与对比例1的数据结果可知,高掺铝的情况下,单一形貌的碳酸钴材料会严重影响电池的容量,增加循环倍率的同时,严重牺牲了电池的容量。

[0094] 综上所述,本发明提供的制备方法,通过改变不同反应段原料的掺铝量(即铝的质量浓度),实现Al在碳酸钴中的阶梯分布,从核心到表面逐渐增加掺Al量,即能保证钴酸锂的电容量,也可提升其循环稳定性;当表面Al掺杂量较高时,Al很容易出现偏析现象,导致Al分布不均,本发明进一步通过改变反应条件,使得碳酸钴从核心到表面,Al的掺杂量改变的同时,形貌也随之改变,掺Al量较低的核心为结构稳定的块状形貌,掺Al量中等的中部为能更好提供电容量的片层状(即中间层较为疏松),掺Al量较高的表层为抑制Al偏析的结构稳定的紧密片状形貌,梯度掺Al可以保证碳酸锂具有较高容量的同时,提高其循环性能,同时,核壳形貌结构碳酸钴通过结构改性,减少高掺铝情况下铝的表面偏析问题,又可以提高材料结构稳定性,还可以改善钴酸锂的循环性能和倍率性能,保证其高电压的同时,减少了容量损失,为正极材料厂提供了性能优异的前驱体。电池中的正极材料由本发明提供的前驱体材料制得,且制备过程中,第二共沉淀反应过程中,原料的进料方式进行依次增加,且第三沉淀过程中,以固定进料量进料,电池在0.5C/1C的条件下的容量可达190mAh/g以上,循环100圈后的容量保持率可达90%以上,且0.5C/2C的倍率性能可达79%以上,实现了材料的综合性能的提升。

[0095] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

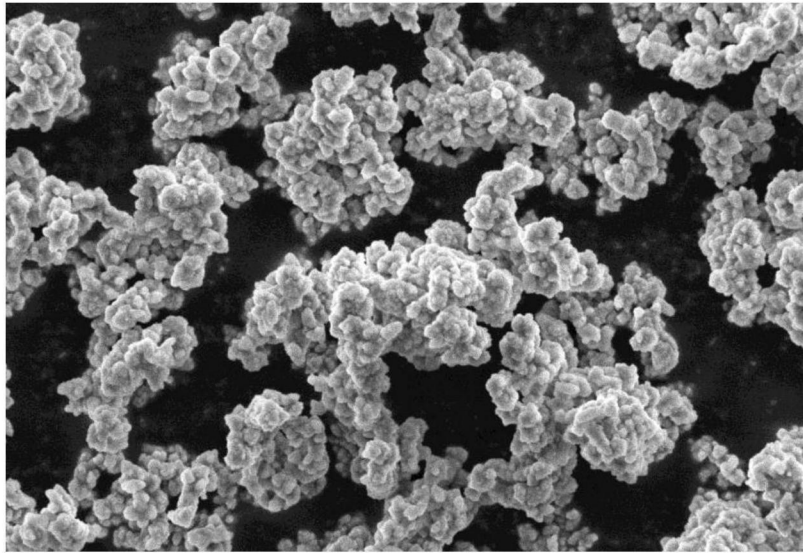


图1

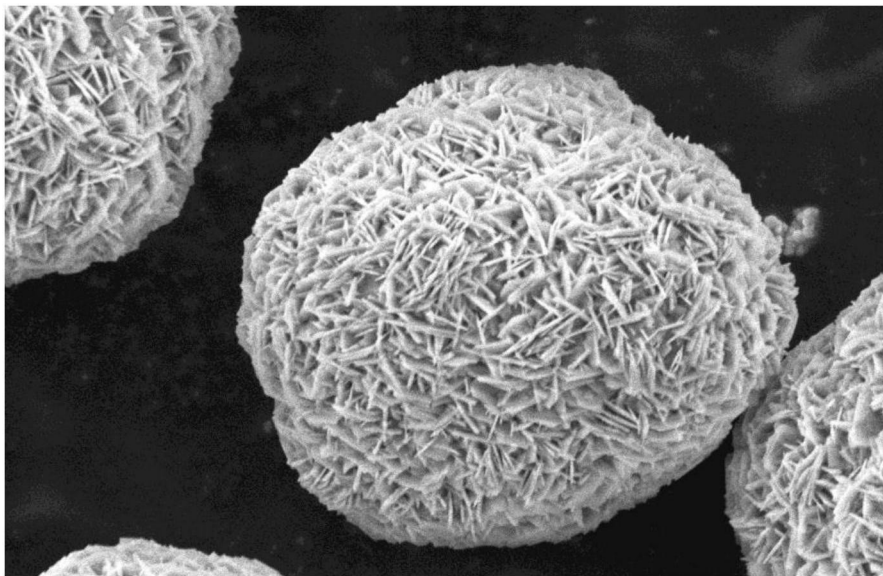


图2

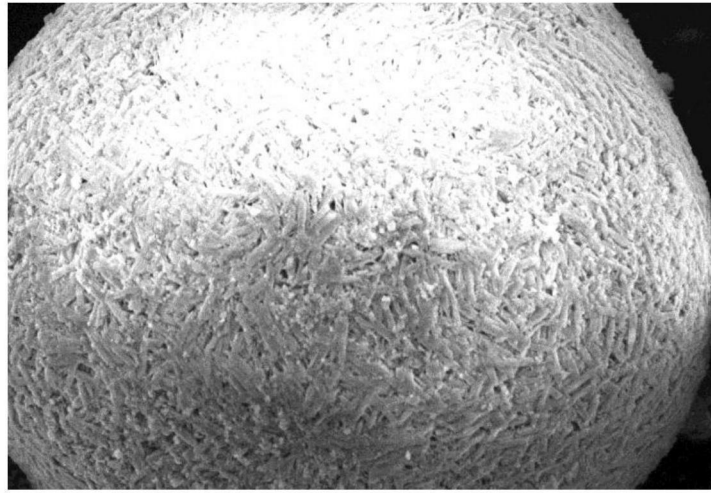


图3

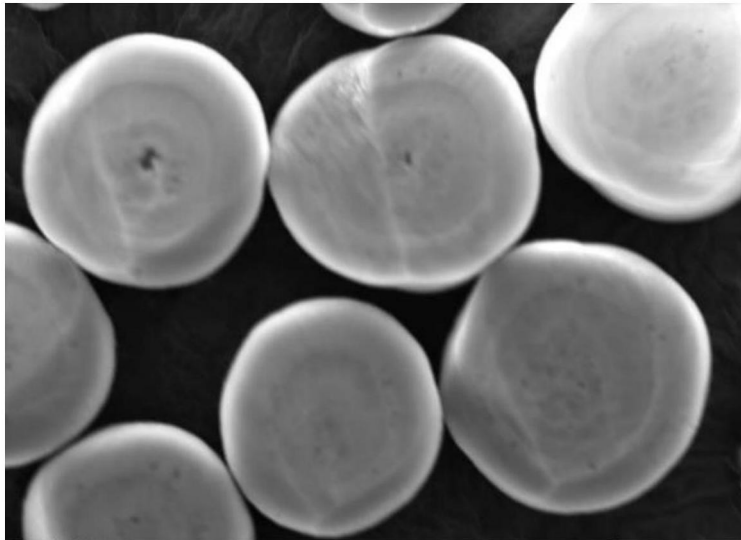


图4

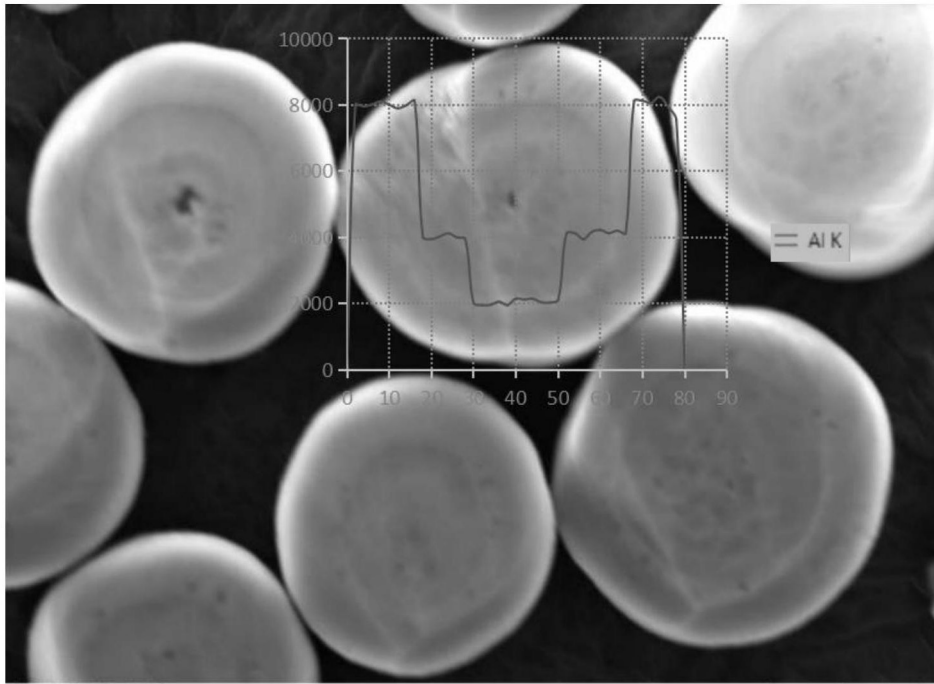


图5