



(21) 申请号 202211143499.2

(22) 申请日 2022.09.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115477331 A

(43) 申请公布日 2022.12.16

(73) 专利权人 广东邦普循环科技有限公司

地址 528137 广东省佛山市三水区乐平镇
智信大道6号

专利权人 湖南邦普循环科技有限公司

(72) 发明人 周思源 李长东 阮丁山 刘更好

卢星华 胡海涵

(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 51/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110217832 A, 2019.09.10

CN 113772746 A, 2021.12.10

CN 108649219 A, 2018.10.12

CN 113830839 A, 2021.12.24

CN 111056575 A, 2020.04.24

US 2015306573 A1, 2015.10.29

审查员 兰瑾耀

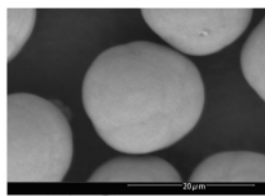
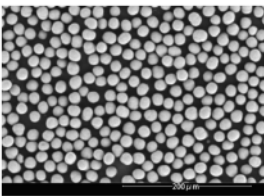
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种掺铝碳酸钴及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:(1)配液:将可溶性钴盐、可溶性铝盐和分散剂溶解于水中,得到金属液A,将可溶性钴盐和可溶性铝盐溶解于水中,得到金属液B,配制碳酸氢盐作为底液,配制碳酸盐作为沉淀剂;(2)反应I:将金属液A和沉淀剂并流加入底液中,反应,生成含有掺铝碳酸钴晶体的混合体系;(3)反应II:待步骤(2)中生成的掺铝碳酸钴晶体的D50长到14-15 μm 时,停止向混合体系中加入金属液A,同时将金属液B和沉淀剂并流加入混合体系中,反应,待生成的掺铝碳酸钴晶体的D50长至18-20 μm 时,固液分离,得到掺铝碳酸钴。该制备方法制备得到的掺铝碳酸钴的大小均匀,无小颗粒,铝元素分布均匀。



1. 一种掺铝碳酸钴的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 配液:将可溶性钴盐、可溶性铝盐和分散剂溶解于水中,得到金属液A,将可溶性钴盐和可溶性铝盐溶解于水中,得到金属液B,配制碳酸氢盐作为底液,配制碳酸盐作为沉淀剂;

(2) 反应Ⅰ:将所述金属液A和所述沉淀剂并流加入所述底液中,反应,生成含有掺铝碳酸钴晶体的混合体系;

(3) 反应Ⅱ:待步骤(2)中生成的掺铝碳酸钴晶体的D50长至14-15 μm 时,停止向所述混合体系中加入所述金属液A,同时将所述金属液B和所述沉淀剂并流加入所述混合体系中,反应,待生成的掺铝碳酸钴晶体的D50长至18-20 μm 时,固液分离,得到所述掺铝碳酸钴;步骤(1)中,所述分散剂为富里酸,所述金属液A中富里酸与铝的摩尔比为0.01-0.5,所述金属液A及所述金属液B中的铝离子与钴离子的质量比为0.005-0.02,所述金属液A及所述金属液B中的钴离子浓度为0.3-4mol/L,步骤(2)中,所述金属液A的流量为5-40L/h,所述沉淀剂的流量控制在所述沉淀剂与所述金属液A中钴盐的摩尔比为2-4,步骤(2)中的反应是在搅拌状态下进行,且搅拌频率为10-30Hz;步骤(3)中,所述金属液B的流量为5-40L/h,步骤(3)中的反应是在搅拌状态下进行,且搅拌频率相比步骤(2)下调0.5-5Hz。

2. 根据权利要求1所述的一种掺铝碳酸钴的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述碳酸盐为碳酸氢铵和/或碳酸铵,所述碳酸盐的浓度为1-5mol/L。

3. 根据权利要求1所述的一种掺铝碳酸钴的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述底液的浓度为0.2-5mol/L。

4. 一种掺铝碳酸钴,其特征在于:由权利要求1-3任一项所述的制备方法制备得到。

一种掺铝碳酸钴及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,特别涉及一种掺铝碳酸钴及其制备方法。

背景技术

[0002] 钴酸锂锂离子电池在高电压下可释放出更高的容量,在能量密度上占据独特优势。但是,高电压钴酸锂存在体相结构不稳定的问题,掺杂铝元素可以稳定以氧为骨架的层状结构,提高结构稳定性。四氧化三钴是钴酸锂的前驱体,其性能很大程度上由碳酸钴的性能决定。随掺铝量的提升,如何在碳酸钴中实现铝元素的均匀分布成为待攻坚挑战。同时,具有窄粒度分布的大颗粒碳酸钴会使钴酸锂更具优势,但在制备大颗粒碳酸钴时的反应过程中易出现颗粒团聚现象,此外,反应后期易产生小颗粒状的碳酸钴,影响产品品质。

发明内容

[0003] 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,本发明提出一种掺铝碳酸钴及其制备方法,该制备方法制备得到的掺铝碳酸钴的大小均匀,小颗粒少,铝元素分布均匀。

[0004] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

[0005] 一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 配液:将可溶性钴盐、可溶性铝盐和分散剂溶解于水中,得到金属液A,将可溶性钴盐和可溶性铝盐溶解于水中,得到金属液B,配制碳酸氢盐作为底液,配制碳酸盐作为沉淀剂;

[0007] (2) 反应I:将所述金属液A和所述沉淀剂并流加入所述底液中,反应,生成含有掺铝碳酸钴晶体的混合体系;

[0008] (3) 反应II:待步骤(2)中生成的掺铝碳酸钴晶体的D50长至14-15 μm 时,停止向所述混合体系中加入所述金属液A,同时将所述金属液B和所述沉淀剂并流加入所述混合体系中,反应,待生成的掺铝碳酸钴晶体的D50长至18-20 μm 时,固液分离,得到所述掺铝碳酸钴。

[0009] 优选的,步骤(1)中,所述分散剂为富里酸。

[0010] 优选的,所述金属液A中富里酸与铝的摩尔比为0.01-0.5。

[0011] 进一步优选的,所述金属液A中富里酸与铝的摩尔比为0.05-0.3。

[0012] 优选的,步骤(1)中,所述金属液A及所述金属液B中的铝离子与钴离子的质量比为0.005-0.02。

[0013] 进一步优选的,步骤(1)中,所述金属液A及所述金属液B中的铝离子与钴离子的质量比为0.008-0.0165。

[0014] 优选的,步骤(1)中,所述金属液A及所述金属液B中的钴离子浓度为0.3-4mol/L。

[0015] 进一步优选的,步骤(1)中,所述金属液A及所述金属液B中的钴离子浓度为0.5-3mol/L。

[0016] 优选的,步骤(1)中,所述碳酸氢盐为碳酸氢铵。

- [0017] 优选的,步骤(1)中,所述碳酸盐为碳酸氢铵和/或碳酸铵,所述碳酸盐的浓度为1-5mol/L。
- [0018] 进一步优选的,所述碳酸盐的浓度为2-3mol/L。
- [0019] 优选的,步骤(1)中,所述可溶性钴盐为氯化钴、硫酸钴及硝酸钴中的至少一种。
- [0020] 优选的,步骤(1)中,所述可溶性铝盐为十八水硫酸铝。
- [0021] 优选的,步骤(2)中的反应温度为30-50℃。
- [0022] 进一步优选的,步骤(2)中的反应温度为35-48℃。
- [0023] 优选的,步骤(2)中,所述底液的浓度为0.2-5mol/L。
- [0024] 进一步优选的,步骤(2)中,所述底液的浓度为0.5-3mol/L。
- [0025] 优选的,步骤(2)中,所述金属液A的流量为5-40L/h,所述沉淀剂的流量控制在所述沉淀剂与所述金属液A中钴盐的摩尔比为2-4。
- [0026] 进一步优选的,步骤(2)中,所述金属液A的流量为7-35L/h,所述沉淀剂的流量控制在所述沉淀剂与所述金属液A中钴盐的摩尔比2.2-3。
- [0027] 优选的,步骤(2)中的反应是在搅拌状态下进行,且搅拌频率为10-30Hz。
- [0028] 进一步优选的,步骤(2)中的反应是在搅拌状态下进行,且搅拌频率为12-28Hz。
- [0029] 优选的,步骤(3)中的反应是在搅拌状态下进行,且搅拌频率相比步骤(2)下调0.5-5Hz。
- [0030] 进一步优选的,步骤(3)中的反应是在搅拌状态下进行,且搅拌频率相比步骤(2)下调1-3Hz。
- [0031] 优选的,步骤(3)中,所述金属液B的流量为5-40L/h。
- [0032] 进一步优选的,步骤(3)中,所述金属液B的流量为7-35L/h。
- [0033] 优选的,步骤(3)中,还对固液分离后的固体进行洗涤、烘干,得到所述掺铝碳酸钴。
- [0034] 优选的,所述洗涤的方式为离心洗涤,洗涤用到的水的温度为40-80℃。
- [0035] 进一步优选的,洗涤用到的水的温度为50-70℃。
- [0036] 优选的,所述烘干的温度为70-150℃。
- [0037] 进一步优选的,所述烘干的温度为90-120℃。
- [0038] 优选的,所述反应I与所述反应II均在反应釜中进行,所述底液体积为反应釜总体积的0.3-0.6倍。
- [0039] 优选的,所述反应I中生成的掺铝碳酸钴晶体的D50长到9-10 μm 时分釜一半。本领域技术人员应理解,所述分釜一半是指将反应釜内的物料的一半量分至另一反应釜中继续反应。
- [0040] 优选的,所述反应II中生成的掺铝碳酸钴晶体的D50长到14-15 μm 时分釜一半。
- [0041] 一种掺铝碳酸钴,由如上所述的制备方法制备得到。
- [0042] 本发明的有益效果是:
- [0043] (1) 本发明的掺铝碳酸钴的制备方法中,为提高产能,本发明设计使用较大的钴盐流量参与反应。在反应初期,掺铝碳酸钴颗粒的尺寸小,具有较大的比表面积,而大钴盐流量的反应条件会带来颗粒团聚的问题,为在提高产能的基础上解决此问题,本发明在金属液中添加分散剂,分散剂可有效改变颗粒的表面状态,在颗粒的表面形成一层高分子膜,阻

碍颗粒之间相互接触,有效缓解颗粒团聚。

[0044] (2) 本发明的掺铝碳酸钴的制备方法中,在反应后期,掺铝碳酸钴颗粒的尺寸不断增大,其表面能逐渐降低,表面能的降低促使溶液中形成新相,导致反应后期易产生小颗粒,同时,若此时反应体系中引入了分散剂,会进一步降低碳酸钴颗粒界面表面能,促进形核,因此,在反应后期更换反应金属液,将所述金属液A切换成所述金属液B,可提升碳酸钴颗粒的表面能,有利于颗粒表面捕捉反应体中的金属离子而进行二次生长,避免产生新核。

[0045] (3) 本发明的掺铝碳酸钴的制备方法中,使用的分散剂为富里酸,富里酸是从腐殖质中提取的一种物质,安全,无毒,环保,富里酸结构中含有大量酚羟基、羰基等基团,因而可作为螯合剂与金属离子结合,利于铝元素均匀分布,也可以作为分散剂抑制颗粒团聚。

附图说明

[0046] 图1为本发明实施例1制得的掺铝碳酸钴的SEM图;

[0047] 图2为本发明实施例2制得的掺铝碳酸钴的截面SEM图及EDS能谱图;

[0048] 图3为本发明对比例1制得的掺铝碳酸钴的SEM图;

[0049] 图4为本发明对比例2制得的掺铝碳酸钴的SEM图和截面SEM图;

[0050] 图5为本发明对比例3制得的掺铝碳酸钴的SEM图。

具体实施方式

[0051] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0052] 实施例1:

[0053] 一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:

[0054] (1) 配液:向金属配液罐A中加入氯化钴、十八水硫酸铝、富里酸和水,得到金属液A,金属液A中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008,富里酸与铝离子的摩尔比为0.05;向金属配液罐B中加入氯化钴、十八水硫酸铝和水,得到金属液B,金属液B中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008;向沉淀剂配液罐加入沉淀剂,沉淀剂为浓度为2mol/L的碳酸氢铵,配制浓度为0.5mol/L的碳酸氢铵作为底液;

[0055] (2) 反应I:向反应釜中投入底液,底液体积为反应釜总体积的0.3倍,将金属液A与沉淀剂并流加入反应釜中,其中金属液A的流量为7L/h,沉淀剂的流量控制在沉淀剂与钴盐的摩尔比为2.2,温度升到35℃,搅拌转速为12Hz,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至9μm时分釜一半,之后继续并流反应;

[0056] (3) 反应II:满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至14μm时分釜一半,将金属液A切换为金属液B,向反应釜中继续并流加入金属液B和沉淀剂,搅拌转速下调1Hz,反应温度和流量控制与反应I相同,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至18μm时结束反应,固液分离,得到固体物;

[0057] (4) 洗涤和烘干:将固体物使用离心机离心洗涤,选用50℃的纯水作为洗涤水,之后于90℃烘箱烘干,得到掺铝碳酸钴。

[0058] 实施例1所制备的掺铝碳酸钴的SEM图如图1所示,从图中可看出掺铝碳酸钴颗粒的大小均匀,几乎无小颗粒存在,表面无铝偏析。

[0059] 实施例2:

[0060] 一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:

[0061] (1) 配液:向金属配液罐A中加入硫酸钴、十八水硫酸铝、富里酸和水,得到金属液A,金属液A中钴离子的浓度为 3mol/L ,铝离子与钴离子的质量比为 0.0165 ,富里酸与铝离子的摩尔比为 0.3 ;向金属配液罐B中加入硫酸钴、十八水硫酸铝和水,得到金属液B,金属液B中钴离子的浓度为 3mol/L ,铝离子与钴离子质量比为 0.0165 ;向沉淀剂配液罐加入沉淀剂,沉淀剂为浓度为 3mol/L 的碳酸铵,配制浓度为 3mol/L 的碳酸氢铵作为底液;

[0062] (2) 反应I:向反应釜中投入底液,底液体积为反应釜总体积的 0.6 倍,将金属液A与沉淀剂并流加入反应釜中,其中金属液A的流量为 35L/h ,沉淀剂的流量控制在沉淀剂与钴盐的摩尔比为 3 进料,温度升到 48°C ,搅拌转速为 28Hz ,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至 $10\mu\text{m}$ 时分釜一半,之后继续并流反应;

[0063] (3) 反应II:满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至 $15\mu\text{m}$ 时分釜一半,将金属液A切换为金属液B,向反应釜中继续并流加入金属液B和沉淀剂,搅拌转速下调 3Hz ,反应温度和流量控制与反应I相同,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至 $20\mu\text{m}$ 时结束反应,固液分离,得到固体物;

[0064] (4) 洗涤和烘干:将固体物使用离心机离心洗涤,选用 70°C 的纯水作为洗涤水,之后于 120°C 烘箱烘干,得到掺铝碳酸钴。

[0065] 实施例2所制备的掺铝碳酸钴的SEM图如图2所示,从图中看出掺铝碳酸钴的体相内部光滑,无铝聚集,表明铝元素在体相内均匀分布,同时对截面进行EDS面扫得到如图2中所示的EDS能谱图,测试结果表明截面中存在金属元素钴和铝,说明铝已掺杂在碳酸钴内部。

[0066] 实施例3:

[0067] 一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:

[0068] (1) 配液:向金属配液罐A中加入硝酸钴、十八水硫酸铝、富里酸和水,得到金属液A,金属液A中钴离子的浓度为 2.5mol/L ,铝离子与钴离子的质量比为 0.0137 ,富里酸与铝离子的摩尔比为 0.2 ;向金属配液罐B中加入硝酸钴、十八水硫酸铝和水,得到金属液B,金属液B中钴离子的浓度为 2.5mol/L ,铝离子与钴离子的质量比为 0.0137 ;向沉淀剂配液罐加入沉淀剂,沉淀剂为浓度为 2.5mol/L 的碳酸铵,配制浓度为 1mol/L 的碳酸氢铵作为底液;

[0069] (2) 反应I:向反应釜中投入底液,底液体积为反应釜总体积的 0.5 倍,将金属液A与沉淀剂并流加入反应釜中,其中金属液A的流量为 25L/h ,沉淀剂的流量控制在沉淀剂与钴盐的摩尔比为 2.5 料,温度升到 43°C ,搅拌转速为 20Hz ,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至 $9.5\mu\text{m}$ 便分釜一半,之后继续并流反应;

[0070] (3) 反应II:满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至 $14.5\mu\text{m}$ 分釜一半,将金属液A切换为金属液B,向反应釜中继续并流加入金属液B和沉淀剂,搅拌转速下调 2Hz ,反应温度和流量控制与反应I相同,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至 $18.5\mu\text{m}$ 时结束反应,固液分离,得到固体物;

[0071] (4) 洗涤和烘干:将固体物使用离心机离心洗涤,选用 60°C 的纯水作为洗涤水,之后于 110°C 烘箱烘干,得到掺铝碳酸钴。

[0072] 对比例1:(与实施例1的区别在于,对比例1还在底液中添加了分散剂)

[0073] 一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:

[0074] (1) 配液:向金属配液罐A中加入氯化钴、十八水硫酸铝、富里酸和水,得到金属液A,金属液A中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008,富里酸与铝离子的摩尔比为0.05;向金属配液罐B中加入氯化钴、十八水硫酸铝和水,得到金属液B,金属液B中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008;向沉淀剂配液罐加入沉淀剂,沉淀剂为浓度为2mol/L的碳酸氢铵,配制浓度为0.5mol/L的碳酸氢铵作为底液,底液中添加了富里酸,且底液中富里酸的浓度为5g/L;

[0075] (2) 反应I:向反应釜中投入底液,底液体积为反应釜总体积的0.3倍,将金属液A与沉淀剂并流加入反应釜中,其中金属液A的流量为7L/h,沉淀剂的流量控制在沉淀剂与钴盐的摩尔比为2.2,温度升到35℃,搅拌转速为12Hz,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至9μm便分釜一半,之后继续并流反应;

[0076] (3) 反应II:满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至14μm时分釜一半,将金属液A切换为金属液B,向反应釜中继续并流加入金属液B和沉淀剂,搅拌转速下调1Hz,反应温度和流量控制与反应I相同,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至18μm时结束反应,固液分离,得到固体物;

[0077] (4) 洗涤和烘干:将固体物使用离心机离心洗涤,选用50℃的纯水作为洗涤水,之后于90℃烘箱烘干,得到掺铝碳酸钴。

[0078] 对比例1所制备的掺铝碳酸钴的SEM图如图3所示,从图中看出掺铝碳酸钴中出现了散落的小颗粒,说明合成过程中形成了小颗粒,严重影响产品质量。

[0079] 对比例2:(与实施例1的区别在于,对比例2的金属液A中不添加分散剂)

[0080] 一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:

[0081] (1) 配液:向金属配液罐A中加入氯化钴、十八水硫酸铝和水,得到金属液A,金属液A中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008;向金属配液罐B中加入氯化钴、十八水硫酸铝和水,得到金属液B,金属液B中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008;向沉淀剂配液罐加入沉淀剂,沉淀剂为浓度为2mol/L的碳酸氢铵,配制浓度为0.5mol/L的碳酸氢铵作为底液;

[0082] (2) 反应I:向反应釜中投入底液,底液体积为反应釜总体积的0.3倍,将金属液A与沉淀剂并流加入反应釜中,其中金属液A的流量为7L/h,沉淀剂的流量控制在沉淀剂与钴盐的摩尔比为2.2,温度升到35℃,搅拌转速为12Hz,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至9μm时便分釜一半,之后继续并流反应;

[0083] (3) 反应II:满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至14μm时分釜一半,将金属液A切换为金属液B,向反应釜中继续并流加入金属液B和沉淀剂,搅拌转速下调1Hz,反应温度和流量控制与反应I相同,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至18μm时结束反应,固液分离,得到固体物;

[0084] (4) 洗涤和烘干:将固体物使用离心机离心洗涤,选用50℃的纯水作为洗涤水,之后于90℃烘箱烘干,得到掺铝碳酸钴。

[0085] 对比例2所制备的掺铝碳酸钴的SEM图如图4所示,从图中看出,掺铝碳酸钴颗粒粘结比较严重,铝元素在体相内分布不均匀。

[0086] 对比例3:(与实施例1的区别在于,对比例3全程使用金属液A进行反应)

[0087] 一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:

[0088] (1) 配液:向金属配液罐A中加入氯化钴、十八水硫酸铝、富里酸和水,得到金属液A,金属液A中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008,富里酸与铝离子的摩尔比为0.05;向沉淀剂配液罐加入沉淀剂,沉淀剂为浓度为2mol/L的碳酸氢铵,配制浓度为0.5mol/L的碳酸氢铵作为底液;

[0089] (2) 反应I:向反应釜中投入底液,底液体积为反应釜总体积的0.3倍,将金属液A与沉淀剂并流加入反应釜中,其中金属液A的流量为7L/h,沉淀剂的流量控制在沉淀剂与钴盐的摩尔比为2.2,温度升到35℃,搅拌转速为12Hz,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至9μm时分釜一半,之后继续并流反应;

[0090] (3) 反应II:满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至14μm时分釜一半,金属液A继续和沉淀剂并流到反应釜中反应,搅拌转速下调1Hz,反应温度和流量控制与反应I相同,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至18μm时结束反应,固液分离,得到固体物;

[0091] (4) 洗涤和烘干:将固体物使用离心机离心洗涤,选用50℃的纯水作为洗涤水,之后于90℃烘箱烘干,得到掺铝碳酸钴。

[0092] 对比例3所制备的掺铝碳酸钴的SEM图如图5所示,从图中看出,样品中存在大小不一的小颗粒,说明反应后期颗粒的形核速度大于生长速度,随碳酸钴颗粒粒度不断增长,分散剂的参与使得颗粒表面的静电排斥力和溶剂化膜作用越明显,金属离子越难附着于颗粒表面而单独形核。

[0093] 对比例4:(与实施例1的区别在于,对比例4的金属液A中将富里酸替换为柠檬酸)

[0094] 一种掺铝碳酸钴的制备方法,包括以下步骤:

[0095] (1) 配液:向金属配液罐A中加入氯化钴、十八水硫酸铝、柠檬酸和水,得到金属液A,金属液A中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008,柠檬酸与铝的摩尔比为0.05;向金属配液罐B中加入氯化钴、十八水硫酸铝和水,得到金属液B,金属液B中钴离子的浓度为0.5mol/L,铝离子与钴离子的质量比为0.008;向沉淀剂配液罐加入沉淀剂,沉淀剂为浓度为2mol/L的碳酸氢铵,配制浓度为0.5mol/L的碳酸氢铵作为底液;

[0096] (2) 反应I:向反应釜中投入底液,底液体积为反应釜总体积的0.3倍,将金属液A与沉淀剂并流加入反应釜中,其中金属液A的流量为7L/h,沉淀剂的流量控制在沉淀剂与钴盐摩尔比为2.2,温度升到35℃,搅拌转速为12Hz,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至9μm时分釜一半,之后继续并流反应;

[0097] (3) 反应II:满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至14μm时分釜一半,将金属液A切换为金属液B,向反应釜中继续并流加入金属液B和沉淀剂,搅拌转速下调1Hz,反应温度和流量控制与反应I相同,满釜即静置抽清,至掺铝碳酸钴晶体的D50长至18μm时结束反应,固液分离,得到固体物;

[0098] (4) 洗涤和烘干:将固体物使用离心机离心洗涤,选用50℃的纯水作为洗涤水,之后于90℃烘箱烘干,得到掺铝碳酸钴。

[0099] 试验例:

[0100] 分别对实施例1-3的掺铝碳酸钴及对比例1-4的掺铝碳酸钴的粒度进行测试,测试结果如表1所示。

[0101] 表1:粒度测试结果(单位:μm)

[0102]

	D10	D50	D90	span
实施例 1	15.13	18.11	20.96	0.32
实施例 2	15.88	20.12	23.53	0.38
实施例 3	15.48	18.49	22.03	0.35
对比例 1	13.18	17.95	21.11	0.44
对比例 2	15.35	18.14	22.85	0.41
对比例 3	13.44	18.03	21.05	0.42

[0103]

对比例 4	15.26	18.22	21.36	0.33
-------	-------	-------	-------	------

[0104] 由表1可知,本发明制备得到的掺铝碳酸钴的粒径分布span值在0.3-0.4之间,其中 $\text{span} = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$,相比于对比例1-3,有更窄的粒度分布。

[0105] 分别对实施例1-3的掺铝碳酸钴及对比例1-4的掺铝碳酸钴的主元素含量进行测试,测试结果如表2所示。

[0106] 表2:主元素含量测试结果(单位:wt %)

[0107]

	Co	Al
实施例1	46.03	0.46
实施例2	46.5	0.77
实施例3	46.42	0.64
对比例1	46.09	0.43
对比例2	44.83	0.41
对比例3	45.67	0.42
对比例4	45.95	0.46

[0108] 由表2可知,本发明制备得到的掺铝碳酸钴中铝含量较高。

[0109] 将实施例1、对比例2以及对比例4制备的掺铝碳酸钴分别于700℃煅烧3h得到四氧化三钴。再将所得的四氧化三钴分别与碳酸锂进行按照Li:Co的摩尔比为1.05均匀混合,置于推板窑中进行于950℃高温固相烧结12h得到钴酸锂正极材料,并对所得的各钴酸锂正极材料进行电化学性能测试。电化学性能测试具体步骤:按照质量比8:1:1称取一定量的钴酸锂正极材料、聚偏氟乙烯(PVDF)和乙炔黑,将三者置于玛瑙研钵中均匀混合后滴加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)制成均匀浆料。将浆料均匀涂于铝箔表面,真空干燥,冲成圆形正极极片。之后,使用金属锂为负极,在手套箱中组成CR2025纽扣电池。在CT2001A型蓝电测试系统进行电性能测试,测试电压范围为3.0-4.6V,其结果如表3所示。

[0110] 表3:电化学性能测试结果(3.0-4.6V, 1C=150mAh/g)

[0111]		首圈放电容量 (0.1C)	50 圈放电容 量 (1C)	50 圈容量保 持率 (%)	高倍率放电容 量 (5C)
	实施例 1	208.2	198.5	95.3	156.5
	对比例 2	182.3	130.8	71.7	92.8
[0112]	对比例 4	190.6	175.1	91.8	125.7

[0113] 由表3可知实施例1样品的首圈放电容量,循环性能和倍率性能均优于对比例2及对比例4样品,对比例2样品合成过程中未加入分散剂,铝元素在体相内分布不均匀,在充放电过程中阻碍锂离子脱嵌,结构不稳定,表现出电化学性能较差。对比例4样品合成过程中加入的是柠檬酸,但样品电化学性能弱于实施例1。相比于柠檬酸,富里酸拥有6个羧基,其数量是柠檬酸的2倍,因此富里酸的酸根离子络合作用更加显著,更有利于铝元素的均匀分布。

[0114] 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。

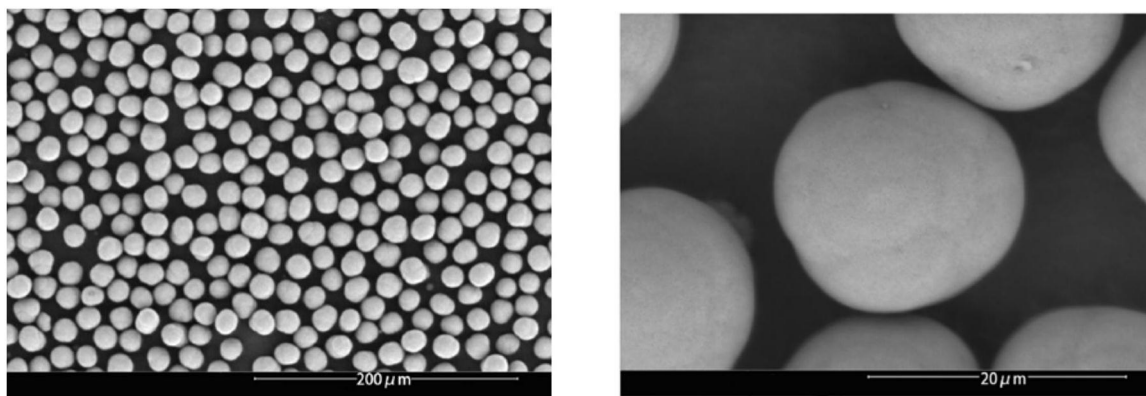


图1

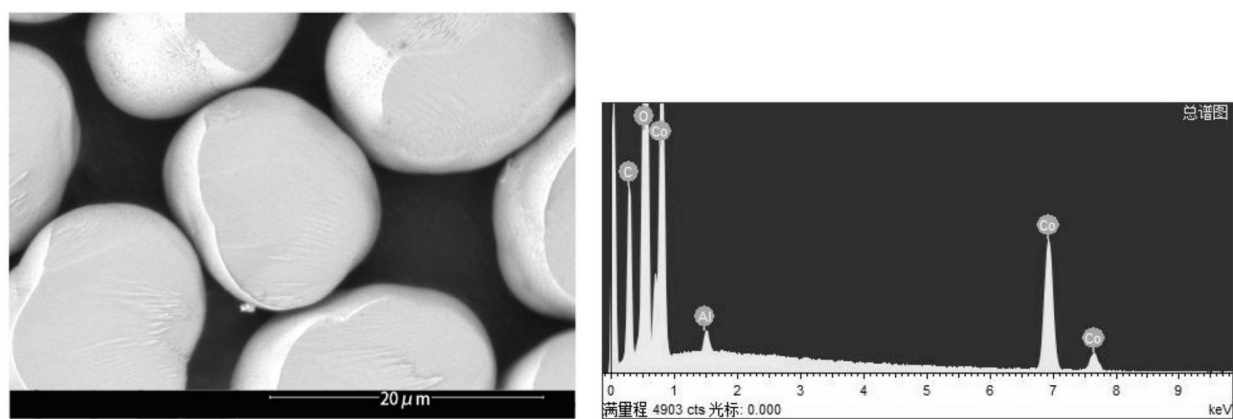


图2

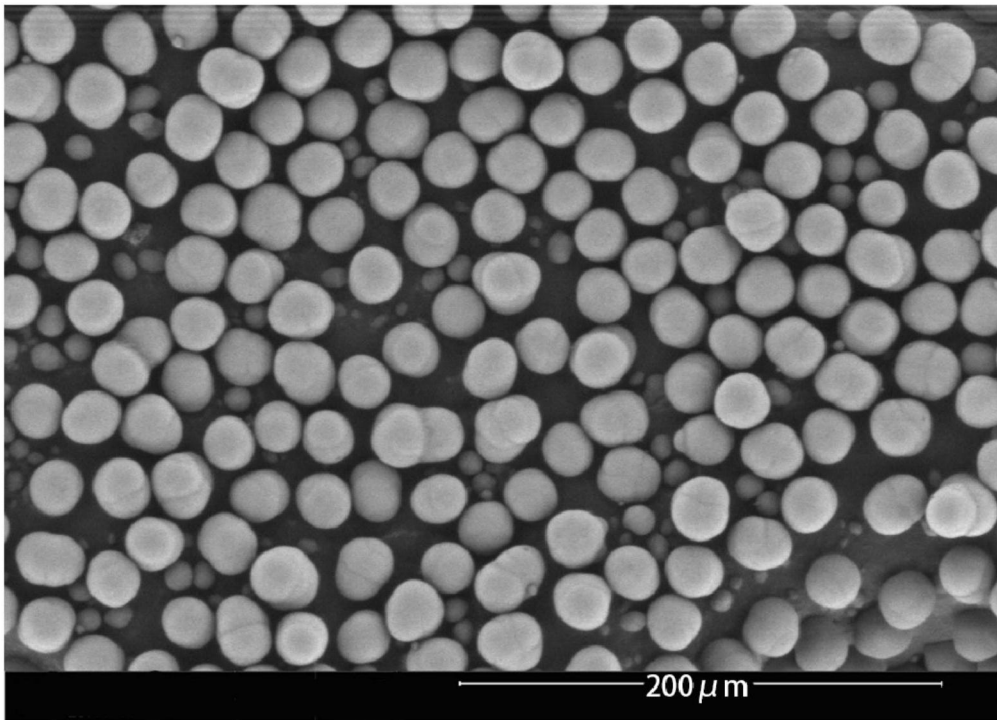


图3

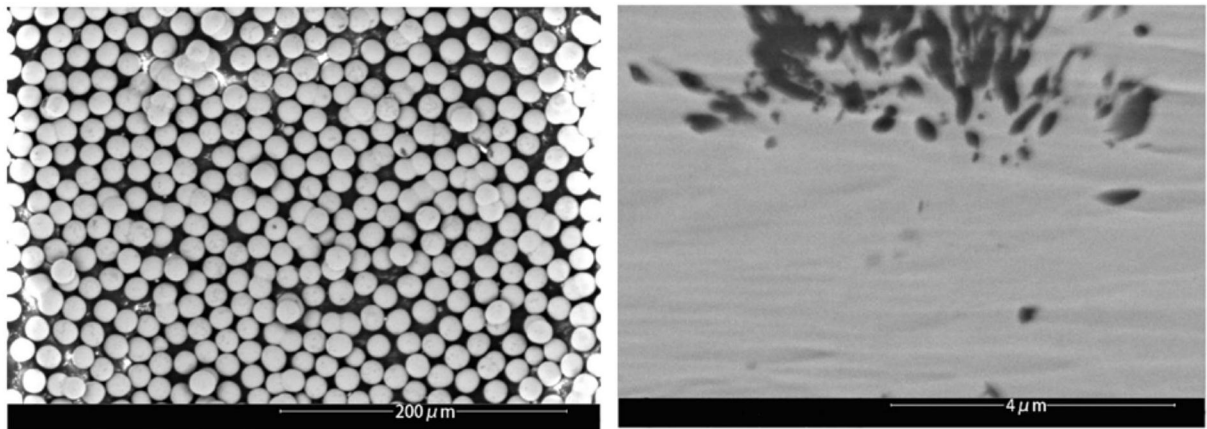


图4

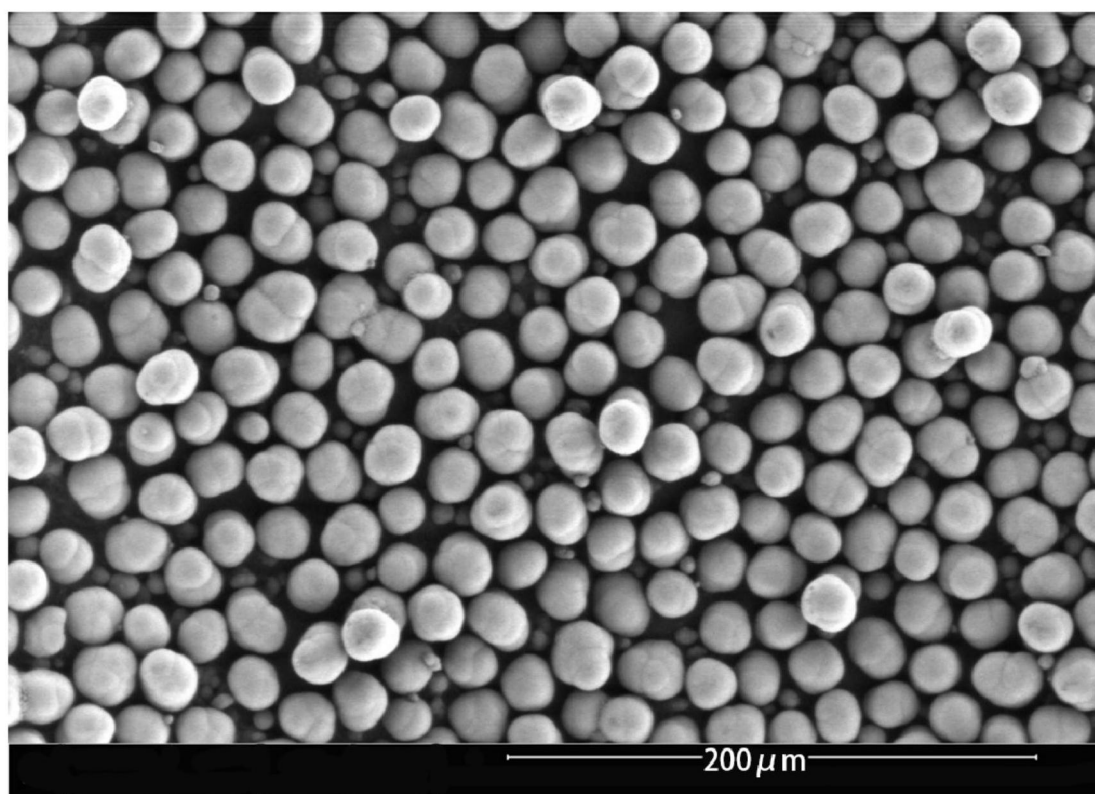


图5