



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106986393 A

(43)申请公布日 2017. 07. 28

(21)申请号 201710296814.8

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 格林美(无锡)能源材料有限公司

地址 214142 江苏省无锡市新吴区硕放街道

(72)发明人 许开华 徐世国 丁文秀 栗志涛
潘骅

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 俞琳娟

(51)Int.Cl.

C01G 51/00(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

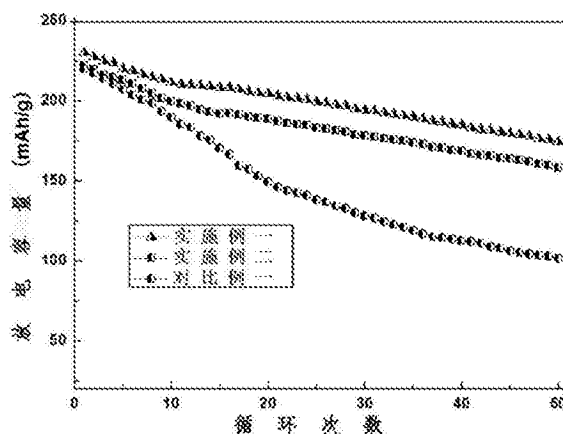
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

高电压型钴酸锂及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种具有高比容量和循环性能的高电压型钴酸锂及其制备方法。本发明所涉及的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:步骤一. 选择含有掺杂元素M的氧化钴A,与锂源、掺杂元素N的来源化合物进行球磨混合、烧结、破碎,得到钴酸锂材料C1;步骤二. 选择含有掺杂元素M'的氧化钴A',与锂源、掺杂元素N'的来源化合物进行球磨混合、烧结、破碎,得到钴酸锂材料C2;步骤三. 将C1和C2两种钴酸锂材料按照重量比5:5~9:1的配比混合,并加入二次表面掺杂元素Z进行球磨混合,然后焙烧,粉碎,得到高电压型钴酸锂。



1. 一种高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一.选择含有掺杂元素M的氧化钴A,与锂源、掺杂元素N的来源化合物进行球磨混合、烧结、破碎,得到钴酸锂材料C1;

步骤二.选择含有掺杂元素M'的氧化钴A',与锂源、掺杂元素N'的来源化合物进行球磨混合、烧结、破碎,得到钴酸锂材料C2;

步骤三.将C1和C2两种钴酸锂材料按照重量比5:5~9:1的配比混合,并加入二次表面掺杂元素Z进行球磨混合,然后焙烧,粉碎,得到高电压型钴酸锂,

其中,掺杂元素M和M'均选自Mg、Al、Ir中的任意一种或多种,掺杂元素N和N'均选自Mn、Ni、Zr、Cr、Fe、Ti、Mg以及Al元素中的任意一种或多种,

在步骤一中,氧化钴A的中位粒径为11~20 μm ;在步骤二中,氧化钴A'的中位粒径为1~8 μm 。

2. 根据权利要求1所述的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于:

其中,在步骤一和二中,锂源是碳酸锂、氢氧化锂和草酸锂中的一种或多种的混合物。

3. 根据权利要求1所述的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于:

其中,在步骤一和二中,锂钴的摩尔比都为0.90~1.10。

4. 根据权利要求1所述的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于:

其中,N和N'的来源化合物均为含有该元素的氢氧化物、草酸盐、硝酸盐、碳酸盐以及氧化物中的任意一种或多种的混合物。

5. 根据权利要求1所述的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于:

其中,在步骤一中,钴酸锂材料C1的中位粒径为13~22 μm ;

在步骤二中,钴酸锂材料C2的中位粒径为3~10 μm 。

6. 根据权利要求1所述的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于:

其中,在掺杂元素M和M'中,Al元素的掺杂量均为2500~5000ppm;Mg元素的掺杂量均为500~2000ppm;Ir元素的掺杂量均为0~500ppm,

N和N'的来源化合物的掺杂量范围均为1000~5000ppm。

7. 根据权利要求1所述的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于:

其中,在步骤一中,制备钴酸锂材料C1时,球磨混合时间为1~5h,最高烧成温度为1000~1100 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为6~18h;

在步骤二中,制备材料C2时,球磨混合时间为1~5h,最高烧成温度为900~1050 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为6~18h。

8. 根据权利要求1所述的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于:

其中,在步骤三中,二次表面掺杂元素Z选自Mn、Ni、Zr、Cr、Fe、Ti、Mg或Al中的任意一种或多种。

9. 根据权利要求1所述的高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于:

其中,在步骤三中,球磨混合时间为1~5h,最高烧成温度为800~1000 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为6~18h。

10. 一种高电压型钴酸锂,其特征在于:采用权利要求1至9中任意一项所述的高电压型钴酸锂的制备方法制备得到。

高电压型钴酸锂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,具体涉及高电压型钴酸锂及其制备方法。

技术背景

[0002] 钴酸锂因具有制备工艺稳定可靠、充放电容量高、充放电电压平稳、循环使用次数多等优点,是目前广泛使用的锂离子电池正极材料,特别是在3C电池中,占据了绝对的主导地位。

[0003] 为了在更小的空间释放更多的能量,钴酸锂正朝着高电压、高压实密度的方向发展。研究表明:钴酸锂的比容量随着充电电压的提高而增加,但是其循环性能则随着充电电压的提高而降低。为了克服这一瓶颈问题,目前广泛采用对钴酸锂进行掺杂、包覆的方法来改进材料的结构稳定性和表面状态,从而提高钴酸锂在高电压下的电化学性能。如中国专利CN103618081A通过对 LiCoO_2 进行掺杂和包覆Ni、Mn等元素,获得了一种可以在高电压3.0~4.5V间稳定循环的钴酸锂材料;中国专利CN103490063A采用共沉淀法引入Mn元素对 LiCoO_2 进行体相掺杂,使得钴酸锂基锂离子电池在高充电截止电压下(4.6V),循环性能得到大幅度地提高;中国专利CN102623694A通过在 LiCoO_2 表面包覆富锂层状过渡金属氧化物,极大地提高了 LiCoO_2 表面层在高电压下的结构稳定性,显著改善了电池在高电压下的循环性能。

[0004] 如今市场上主要的高电压产品有4.35V和4.4V,容量由常规4.2V产品的140mAh/g提高至155mAh/g和160mAh/g,如中国专利CN103618080A提出了一种高电压钴酸锂的制备方法,制备出的钴酸锂基锂离子电池在2.8V~4.35V的范围内,1C首次放电克容量达164mAh/g以上,300周循环容量保持率为89%以上。但是这与钴酸锂的理论克容量274mAh/g还相差甚远,因此高电压钴酸锂的制备方法还有待进一步地提高。

发明内容

[0005] 本发明是为了解决上述问题而进行的,目的在于提供一种具有高比容量和循环性能的高电压型钴酸锂及其制备方法。

[0006] 本发明为了实现上述目的,采用了以下方案:

[0007] <方案一>

[0008] 本发明提供一种高电压型钴酸锂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:步骤一.选择含有掺杂元素M的氧化钴A,与锂源、掺杂元素N的来源化合物进行球磨混合、烧结、破碎,得到钴酸锂材料C1;步骤二.选择含有掺杂元素M'的氧化钴A',与锂源、掺杂元素N'的来源化合物进行球磨混合、烧结、破碎,得到钴酸锂材料C2;步骤三.将C1和C2两种钴酸锂材料按照重量比5:5~9:1的配比混合,并加入二次表面掺杂元素Z进行球磨混合,然后焙烧,粉碎,得到高电压型钴酸锂,其中,掺杂元素M和M'均选自Mg、Al、Ir中的任意一种或多种,掺杂元素N和N'均选自Mn、Ni、Zr、Cr、Fe、Ti、Mg以及Al元素中的任意一种或多种,在步骤一中,氧化钴A的中位粒径为11~20 μm ;在步骤二中,氧化钴A'的中位粒径为1~8 μm 。

[0009] 进一步地,本发明提供的高电压型钴酸锂的制备方法还可以具有以下特征:在步骤一和二中,锂源是碳酸锂、氢氧化锂和草酸锂中的一种或多种的混合物。

[0010] 进一步地,本发明提供的高电压型钴酸锂的制备方法还可以具有以下特征:在步骤一和二中,锂钴的摩尔比都为0.90~1.10。

[0011] 进一步地,本发明提供的高电压型钴酸锂的制备方法还可以具有以下特征:N和N'的来源化合物均为含有该元素的氢氧化物、草酸盐、硝酸盐、碳酸盐以及氧化物中的任意一种或多种的混合物。

[0012] 进一步地,本发明提供的高电压型钴酸锂的制备方法还可以具有以下特征:在步骤一中,钴酸锂材料C1的中位粒径为13~22 μm ;在步骤二中钴酸锂材料C2的中位粒径为3~10 μm 。

[0013] 进一步地,本发明提供的高电压型钴酸锂的制备方法还可以具有以下特征:在掺杂元素M和M'中,Al元素的掺杂量均为2500~5000ppm;Mg元素的掺杂量均为500~2000ppm;Ir元素的掺杂量均为0~500ppm,N和N'的来源化合物的掺杂量范围均为1000~5000ppm。

[0014] 进一步地,本发明提供的高电压型钴酸锂的制备方法还可以具有以下特征:在步骤一中,制备钴酸锂材料C1时,球磨混合时间为1~5h,最高烧成温度为1000~1100 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为6~18h;在步骤二中,制备材料C2时,球磨混合时间为1~5h,最高烧成温度为900~1050 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为6~18h。

[0015] 进一步地,本发明提供的高电压型钴酸锂的制备方法还可以具有以下特征:在步骤三中,二次表面掺杂元素Z选自Mn、Ni、Zr、Cr、Fe、Ti、Mg或Al中的任意一种或多种。

[0016] 进一步地,本发明提供的高电压型钴酸锂的制备方法还可以具有以下特征:在步骤三中,球磨混合时间为1~5h,最高烧成温度为800~1000 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为6~18h。

[0017] <方案二>

[0018] 另外,本发明还提供了一种高电压型钴酸锂,其特征在于:该高压型钴酸锂是采用<方案一>中任意一项所描述的高电压型钴酸锂的制备方法制备得到。

[0019] 发明的作用与效果

[0020] 根据本发明提供的高电压型钴酸锂及其制备方法,由于钴源采用的是掺杂有Al、Mg、Ir元素的氧化钴,从而能够使得Al、Mg、Ir元素在钴酸锂晶体结构中均匀掺杂,进而制备出具有稳定晶体结构的改性钴酸锂材料;同时,由于采用大小钴酸锂颗粒掺混,还有效填充材料空间,获得更高的压实密度,从而保证产品性能优异且稳定;因而,能够制备得到具有高比容量和循环性能的高电压型钴酸锂,其比容量可以达到222mAh/g以上。

附图说明

[0021] 图1是本发明实施例一中最终制得的高电压型钴酸锂的电镜照片;

[0022] 图2是本发明实施例二中最终制得的高电压型钴酸锂的XRD图;

[0023] 图3是本发明实施例一、实施例二和对比例一所制备的材料在2.75~4.6V的电压下循环次数与放电容量的关系图。

具体实施方式

[0024] 以下参照附图对本发明涉及的高电压型钴酸锂及其制备方法作详细阐述。

[0025] <实施例一>

[0026] 本实施例一提供的高电压型钴酸锂的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 步骤一.选择中位粒径为 $15\mu\text{m}$ 的含有掺杂元素的氧化钴,其中,Al元素的掺杂量为3500ppm,Mg元素的掺杂量为1000ppm,Ir元素的掺杂量为200ppm;按锂钴的摩尔比为1.05,掺杂元素量为2000ppm(掺杂元素为Mn),称取氧化钴、碳酸锂和二氧化锰,将它们球磨混合3h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中 1050°C 焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为 $18\mu\text{m}$ 的钴酸锂材料;

[0028] 步骤二.选择中位粒径为 $2\mu\text{m}$ 的含有掺杂元素的氧化钴,其中,Al元素的掺杂量为3500ppm,Mg元素的掺杂量为1000ppm,Ir元素的掺杂量为200ppm;按锂钴的摩尔比为1.05,掺杂元素量为2000ppm(掺杂元素为Mn),称取氧化钴、碳酸锂和二氧化锰,将它们球磨混合3h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中 1020°C 焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$ 的钴酸锂材料;

[0029] 步骤三.将 $D_{50}=18\mu\text{m}$ 和 $D_{50}=3.5\mu\text{m}$ 的粉末按照重量比为7:3的比例称量,加入2000ppm纳米级氧化钛,球磨混合3h;将球磨后的粉体置于隧道窑中,在空气气氛下 980°C 焙烧12h;最终粉碎过筛得到中位粒径 D_{50} 为 $14.5\mu\text{m}$ 的产物,即获得铝、镁、钛、铌、锰掺杂的高电压型钴酸锂。

[0030] 按照下述方法对所得高电压型钴酸锂进行电化学性能测试:

[0031] 以实施例一合成的钴酸锂材料为正极活性物质,锂片为负极,组装成扣式实验电池。正极片的组成为m(活性物质):m(乙炔黑):m(PVDF)=80:12:8,采用Siken测试系统进行测试,充放电电压为2.75~4.6V,充放电倍率为1.0C,在常温(25°C)环境下进行循环性能测试。如图3所示,在 25°C 时,实验电池首次放电容量可达到230.3mAh/g,首次充放电效率达到95.5%,电池经50次循环充放电后,容量保持率为75.7%。

[0032] 图1是实施例一样品放大3000倍后的电镜照片,从图1中可以看出,此样品主要由大小两种粒径的颗粒组成的,颗粒形貌规则,表面较光滑,大颗粒与大颗粒间分散良好。

[0033] <实施例二>

[0034] 本实施例二提供的高电压型钴酸锂的制备方法,包括以下步骤:

[0035] 步骤一.选择中位粒径为 $20\mu\text{m}$ 的含有掺杂元素的氧化钴,其中,Al元素的掺杂量为2500ppm,Mg元素的掺杂量为2000ppm,Ir元素的掺杂量为500ppm;按锂钴的摩尔比为1.05,掺杂元素量为2000ppm称取氧化钴、碳酸锂和二氧化锰,将它们球磨混合3h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中 1050°C 焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为 $22\mu\text{m}$ 的钴酸锂材料;

[0036] 步骤二.选择中位粒径为 $8\mu\text{m}$ 的含有掺杂元素的氧化钴,其中,Al元素的掺杂量为3500ppm,Mg元素的掺杂量为1000ppm,Ir元素的掺杂量为500ppm;按锂钴的摩尔比为1.05,掺杂元素量为2000ppm称取氧化钴、碳酸锂和二氧化锰,将它们球磨混合3h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中 1020°C 焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 的钴酸锂材料;

[0037] 步骤三.将 $D_{50}=22\mu\text{m}$ 和 $D_{50}=10\mu\text{m}$ 的粉末按照重量比为7:3的比例称量,加入5000ppm纳米级氧化钛,球磨混合3h;将球磨后的粉体置于隧道窑中,在空气气氛下 980°C 焙烧12h;最终粉碎过筛得到中位粒径 D_{50} 为 $18\mu\text{m}$ 的产物,即获得铝、镁、钛、铌、锰掺杂的高电压

型钴酸锂。

[0038] 本实施例二中,扣电的制作和性能测试方法同实施例一。

[0039] 如图3所示,实验电池在25℃时,首次放电容量可达222.3mAh/g,首次充放电效率为94.8%,电池经50次循环充放电后,容量保持率为71.3%,循环性能较好。

[0040] 图2是本实施例样品的XRD图,从图2中可以看出,钴酸锂的特征峰值很强,表明合成出结晶度良好的钴酸锂材料。

[0041] <实施例三>

[0042] 本实施例三提供的高电压型钴酸锂的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 步骤一.选择中位粒径为20 μm 掺杂的氧化钴,其中,Al元素的掺杂量为2500ppm,Mg元素的掺杂量为2000ppm,Ir元素的掺杂量为500ppm;按锂钴的摩尔比为1.008称取氧化钴和碳酸锂,加入2000ppm氧化铝和1000ppm四氧化三铬,将它们球磨混合5h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中1050℃焙烧18h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为22 μm 的钴酸锂材料;

[0044] 步骤二.选择中位粒径为8 μm 的含有掺杂元素的氧化钴,其中,Al元素的掺杂量为2500ppm,Mg元素的掺杂量为1000ppm,Ir元素的掺杂量为200ppm;按锂钴的摩尔比为1.008称取氧化钴和碳酸锂,加入2000ppm氧化铝和1000ppm四氧化三铬,将它们球磨混合5h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中1000℃焙烧18h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为10 μm 的钴酸锂材料;

[0045] 步骤三.将 $D_{50}=22\mu\text{m}$ 和 $D_{50}=10\mu\text{m}$ 的粉末按照重量比为6:4的比例称量,加入1000ppm氢氧化镁和3000ppm纳米级氧化钛,球磨混合5h;将球磨后的粉体置于隧道窑中,在空气气氛下800℃焙烧6h;最终粉碎过筛得到中位粒径 D_{50} 为18 μm 的产物,即获得铝、镁、钛、铌、铬掺杂的高电压型钴酸锂;

[0046] 本实施例三中,扣电的制作和性能测试方法同实施例一,测试结果与实施例二相似。

[0047] <实施例四>

[0048] 本实施例四提供的高电压型钴酸锂的制备方法,包括以下步骤:

[0049] 步骤一.选择中位粒径为11 μm 的含有掺杂元素的氧化钴,其中,Al元素的掺杂量为3500ppm,Mg元素的掺杂量为1000ppm,Ir元素的掺杂量为500ppm;按锂钴的摩尔比为1.005称取氧化钴和碳酸锂,加入2000ppm氧化锰和1000ppm氧化镁,将它们球磨混合1h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中1100℃焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为13 μm 的钴酸锂材料;

[0050] 步骤二.选择中位粒径为1 μm 的含有掺杂元素的氧化钴,其中,Al元素的掺杂量为5000ppm,Mg元素的掺杂量为2000ppm,Ir元素的掺杂量为500ppm;按锂钴的摩尔比为0.9称取氧化钴和碳酸锂,加入2000ppm氧化铝和1000ppm四氧化三铬,将它们球磨混合1h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中1000℃焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为3 μm 的钴酸锂材料;

[0051] 步骤三.将 $D_{50}=13\mu\text{m}$ 和 $D_{50}=3\mu\text{m}$ 的粉末按照重量比为1:1的比例称量,加入2000ppm纳米级氧化铝,球磨混合3h;将球磨后的粉体置于隧道窑中,在空气气氛下980℃焙烧6h;最终粉碎过筛得到中位粒径 D_{50} 为8 μm 的产物,即获得铝、镁、钛、铌、锰、铬掺杂的高电

压型钴酸锂；

[0052] 本实施例四中，扣电的制作和性能测试方法同实施例一，测试结果与实施例二相似。

[0053] <实施例五>

[0054] 本实施例五提供的高电压型钴酸锂的制备方法，包括以下步骤：

[0055] 步骤一. 选择中位粒径为 $20\mu\text{m}$ 的含有掺杂元素的氧化钴，其中，Al元素的掺杂量为3500ppm，Mg元素的掺杂量为500ppm；按锂钴的摩尔比为1.005称取氧化钴和碳酸锂，加入2000ppm氧化锰和1000ppm氧化镁，将它们球磨混合3h后，置于焙烧炉中，在空气气氛中 1050°C 焙烧6h；将焙烧后的产物粉碎过筛后，得到中位粒径 D_{50} 为 $22\mu\text{m}$ 的钴酸锂材料；

[0056] 步骤二. 选择中位粒径为 $8\mu\text{m}$ 的含有掺杂元素的氧化钴，其中，Al元素的掺杂量为3500ppm，Mg元素的掺杂量为1000ppm，Ir元素的掺杂量为500ppm；按锂钴的摩尔比为1.1称取氧化钴和碳酸锂，加入2000ppm氧化铁和1000ppm四氧化三铬，将它们球磨混合3h后，置于焙烧炉中，在空气气氛中 1020°C 焙烧6h；将焙烧后的产物粉碎过筛后，得到中位粒径 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 的钴酸锂材料；

[0057] 步骤三. 将 $D_{50}=22\mu\text{m}$ 和 $D_{50}=10\mu\text{m}$ 的粉末按照重量比为9:1的比例称量，加入3000ppm纳米级氧化钛，球磨混合3h；将球磨后的粉体置于隧道窑中，在空气气氛下 980°C 焙烧18h；最终粉碎过筛得到中位粒径 D_{50} 为 $24\mu\text{m}$ 的产物，即获得铝、镁、钛、铈、铁、铬、锰掺杂的高电压型钴酸锂。

[0058] 本实施例五中，扣电的制作和性能测试方法同实施例一，测试结果与实施例二相似。

[0059] <对比例一>

[0060] 选择中位粒径为 $15\mu\text{m}$ 未掺杂的氧化钴，按锂钴的摩尔比为1.05，掺杂元素量为2000ppm称取氧化钴、碳酸锂和氧化锰，将它们球磨混合3h后，置于焙烧炉中，在空气气氛中 1050°C 焙烧10h；将焙烧后的产物粉碎过筛后，得到中位粒径 D_{50} 为 $18\mu\text{m}$ 的钴酸锂材料；

[0061] 选择中位粒径为 $2\mu\text{m}$ 未掺杂的氧化钴，按锂钴的摩尔比为1.05，掺杂元素量为2000ppm称取氧化钴、碳酸锂和氧化锰，将它们球磨混合3h后，置于焙烧炉中，在空气气氛中 1020°C 焙烧10h；将焙烧后的产物粉碎过筛后，得到中位粒径 D_{50} 为 $3.5\mu\text{m}$ 的钴酸锂材料；

[0062] 将 $D_{50}=18\mu\text{m}$ 和 $D_{50}=3.5\mu\text{m}$ 的粉末按照重量比为7:3的比例称量，加入2000ppm纳米级氧化钛，球磨混合3h；将球磨后的粉体置于隧道窑中，在空气气氛下 980°C 焙烧12h；最终粉碎过筛得到中位粒径 D_{50} 为 $15\mu\text{m}$ 的产物，即获得锰、钛掺杂的钴酸锂。

[0063] 本对比例一中，扣电的制作和性能测试方法同实施例一。

[0064] 该电池在 25°C 时，首次放电容量为 220.2mAh/g ，首次充放电效率为94.6%，电池经50次循环充放电后，容量保持率为73.6%。

[0065] 从图3中可以看出，随着放电次数的增加，实施例一样品的放电容量急剧下降，而实施例一和例二样品的放电容量下降速度较缓慢，说明实施例一和例二样品的循环性能要优于对比例一的循环性能，这也表明采用掺杂有Al、Mg、Ir元素的氧化钴作为钴源，能显著提高钴酸锂材料的循环性能。

[0066] <对比例二>

[0067] 选择中位粒径为 $20\mu\text{m}$ 掺杂的氧化钴，其中，Al元素的掺杂量为2500ppm，Mg元素的

掺杂量为2000ppm, Ir元素的掺杂量为500ppm;按锂钴的摩尔比为1.05;按照掺杂元素量为2000ppm称取氧化钴、碳酸锂和二氧化锰,将它们球磨混合3h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中1050℃焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为22 μm 的钴酸锂材料;

[0068] 选择中位粒径为8 μm 的掺杂的氧化钴,其中, Al元素的掺杂量为3500ppm, Mg元素的掺杂量为1000ppm, Ir元素的掺杂量为500ppm;按锂钴的摩尔比为1.05, 掺杂元素量为2000ppm称取氧化钴、碳酸锂和二氧化锰,将它们球磨混合3h后,置于焙烧炉中,在空气气氛中1020℃焙烧10h;将焙烧后的产物粉碎过筛后,得到中位粒径 D_{50} 为10 μm 的钴酸锂材料;

[0069] 将 $D_{50}=22\mu\text{m}$ 和 $D_{50}=10\mu\text{m}$ 的粉末按照重量比为1:1的比例称量,加入5000ppm纳米级氧化钛,球磨混合3h;将球磨后的粉体置于隧道窑中,在空气气氛下980℃焙烧12h;最终粉碎过筛得到中位粒径 D_{50} 为18 μm 的产物,即获得铝、镁、钛、铈掺杂的钴酸锂。

[0070] 本对比例二中,扣电的制作和性能测试方法同实施例一。

[0071] 该电池在25℃时,首次放电容量为212.8mAh/g,首次充放电效率为94.6%,电池经50次循环充放电后,容量保持率为70.1%。与实施例二相比,对比例二的放电容量和循环性能都较差,这表明合理的大小母材混合比例能提高钴酸锂材料的比容量和循环性能。

[0072] 以上五个实施例仅仅是对本发明技术方案所做的举例说明。本发明所涉及的高电压型钴酸锂及其制备方法并不仅仅限定于在以上实施例中所描述的内容,而是以权利要求所限定的范围为准。本发明所属领域技术人员在该实施例的基础上所做的任何修改或补充或等效替换,都在本发明的权利要求所要求保护的范围内。

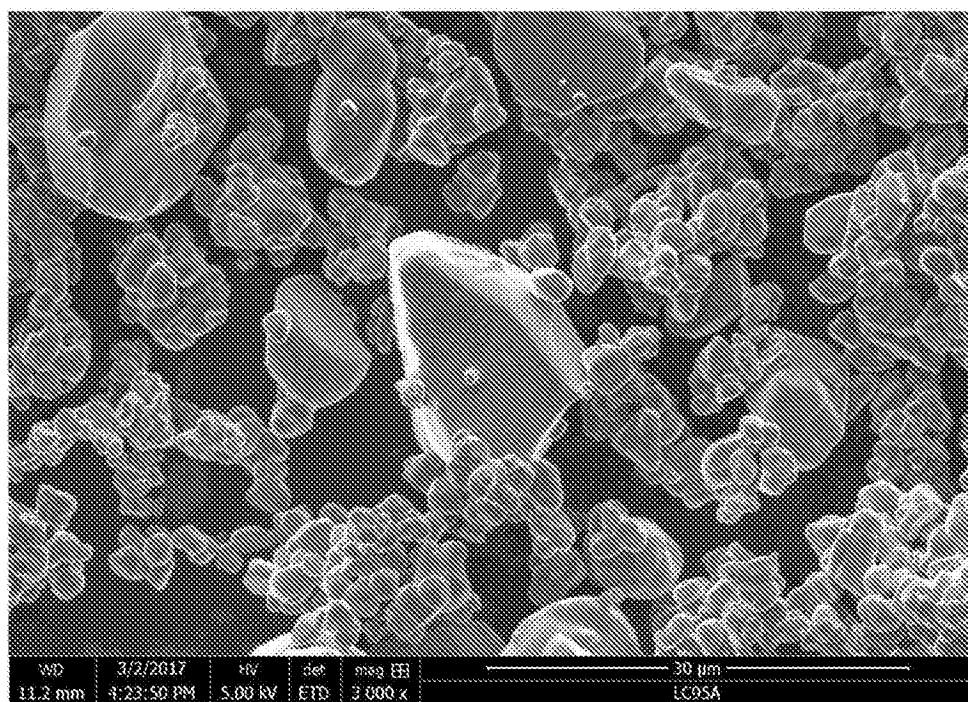


图1

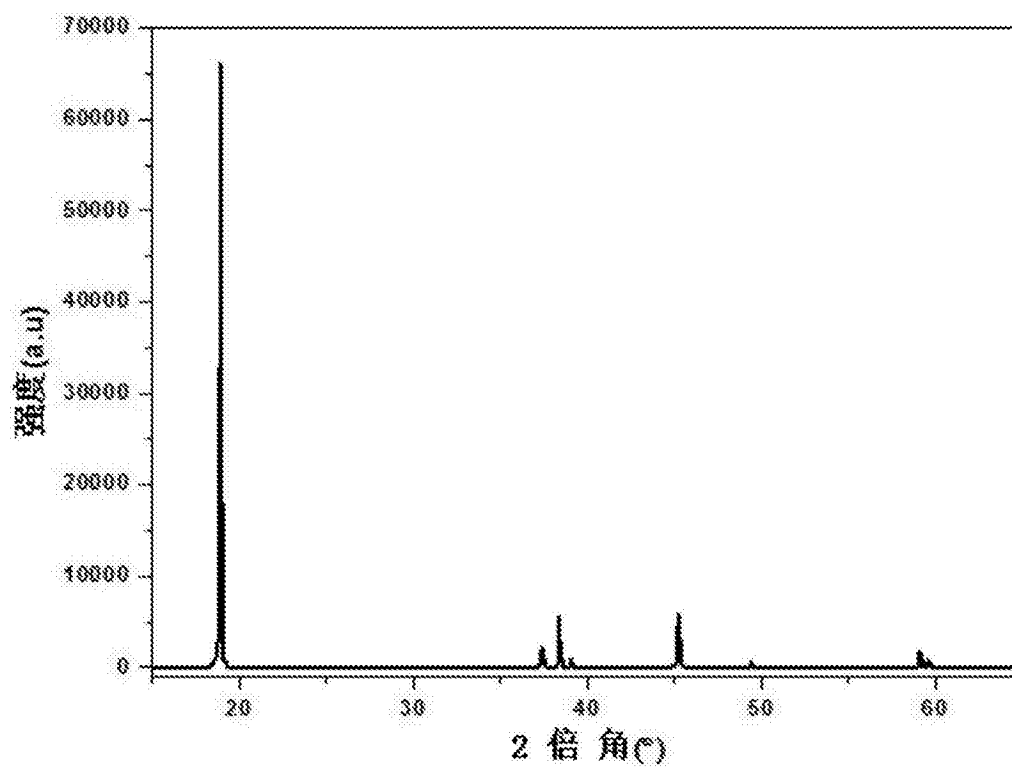


图2

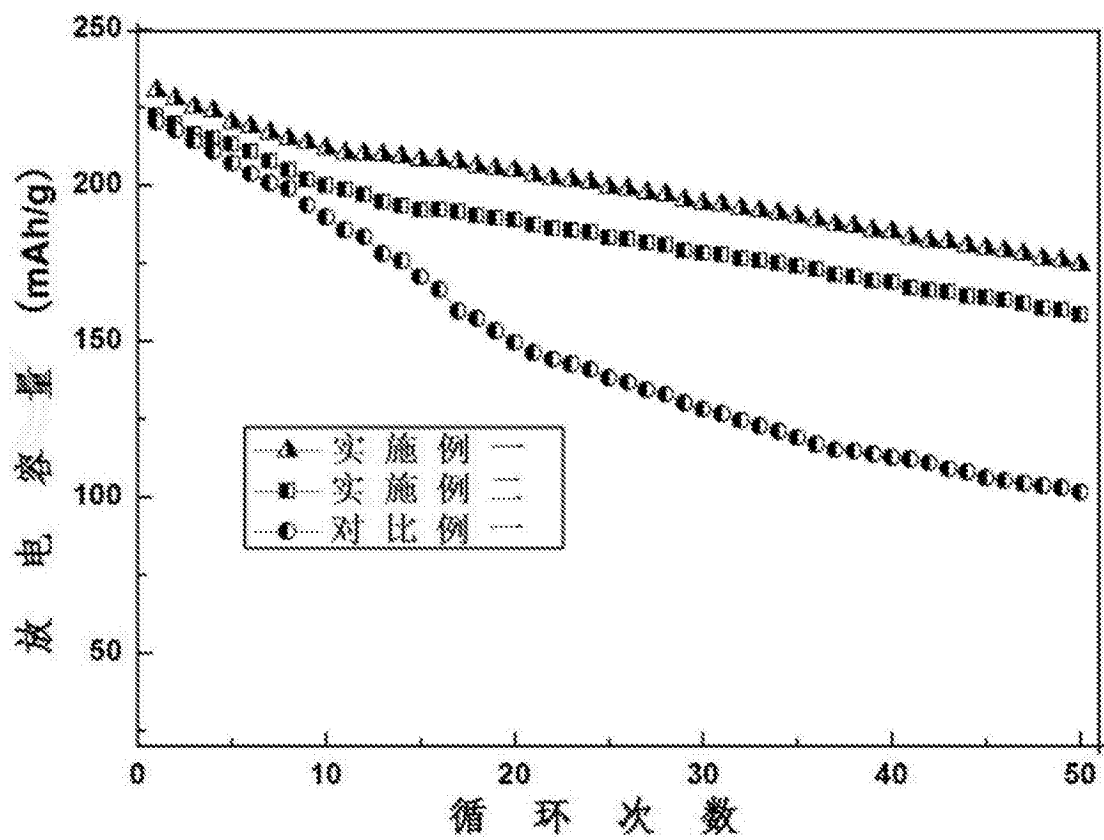


图3