



(21) 申请号 202210703832.4

(22) 申请日 2022.06.21

(71) 申请人 衢州华友钴新材料有限公司

地址 324000 浙江省衢州市高新技术产业
园区(二期)廿新路18号

申请人 浙江华友钴业股份有限公司

(72) 发明人 张荣洲 张克军 刘人生 刘永燕

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理
有限公司 44414

专利代理师 曹柳

(51) Int. Cl.

C01G 51/04 (2006.01)

H01M 4/52 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

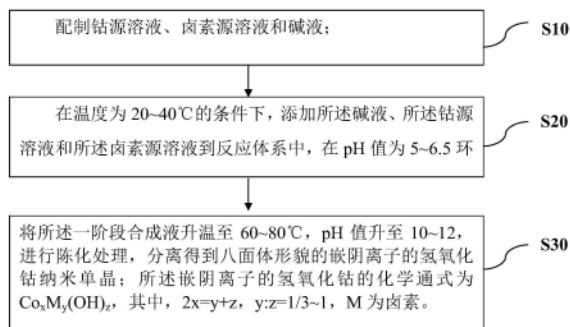
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

嵌阴离子的氢氧化钴及其制备方法、正极材
料的制备方法

(57) 摘要

本申请属于电池技术领域,尤其涉及一种嵌阴离子的氢氧化钴及其制备方法,以及一种正极材料的制备方法。其中,嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,包括步骤:配制钴源溶液、卤素源溶液和碱液;在温度为20~40℃的条件下,添加碱液、钴源溶液和卤素源溶液到反应体系中,在pH值为5~6.5环境下进行反应;将一阶段合成液升温至60~80℃,pH值升至10~12,进行陈化处理,分离得到八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶;嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3\sim 1$,M为卤素。本申请嵌阴离子的氢氧化钴呈独特的八面体形貌,且粒径小,为纳米级粉体,比表面积大,结晶度高。



1. 一种嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

配制钴源溶液、卤素源溶液和碱液;

在温度为20~40℃的条件下,添加所述碱液、所述钴源溶液和所述卤素源溶液到反应体系中,在pH值为5~6.5环境下进行反应,得到一阶段合成液;

将所述一阶段合成液升温至60~80℃,pH值升至10~12,进行陈化处理,分离得到八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶;所述嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3\sim 1$,M为卤素。

2. 如权利要求1所述的嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,其特征在于,添加所述碱液、所述钴源溶液和所述卤素源溶液到反应体系的步骤包括:将所述碱液添加到反应体系中将pH值调节至5~6.5后,添加所述钴源溶液和所述卤素源溶液进行反应;

和/或,所述反应体系中,钴离子、卤素离子和氢氧根离子的摩尔比为(0.5~1):(0.33~1):1。

3. 如权利要求2所述的嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,其特征在于,将所述pH值升至10~12的步骤包括:添加所述碱液,在3~4小时内将所述一阶段合成液的pH值升高至10~12;

和/或,所述陈化处理的时长为0.5~1.5小时。

4. 如权利要求2或3所述的嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,其特征在于,所述钴源溶液的浓度为100~150g/L;

和/或,所述卤素源溶液的浓度为100~150g/L;

和/或,所述碱液的浓度为200~400g/L。

5. 如权利要求4所述的嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,其特征在于,所述钴源溶液和所述卤素源溶液的添加速率分别独立地为1~3方/小时;

和/或,所述钴源溶液中,钴源选自氯化钴、硫酸钴、硝酸钴中的至少一种;

和/或,所述卤素源溶液中,卤素源选自氯化钠、氯化钴、溴化钠、溴化钴、碘化钠、碘化钴、氟化钠、氟化钴、氯化钾、溴化钾、碘化钾、氟化钾中的至少一种;

和/或,所述碱液中,碱性物质选自氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种。

6. 如权利要求1或5所述的嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,其特征在于,所述嵌阴离子的氢氧化钴的粒径为1~100nm;

和/或,所述嵌阴离子的氢氧化钴的比表面积为30~150m²/g。

7. 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其特征在于,所述嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3\sim 1$,M为卤素,所述嵌阴离子的氢氧化钴为八面体形貌。

8. 如权利要求7所述的嵌阴离子的氢氧化钴,其特征在于,所述嵌阴离子的氢氧化钴的粒径为1~100nm;

和/或,所述嵌阴离子的氢氧化钴的比表面积为30~150m²/g;

和/或,所述M选自氯离子。

9. 一种正极材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

获取正极活性材料,将包含有如权利要求1~6任一项所述方法制备的嵌阴离子的氢氧化钴或者如权利要求7~8任一项所述的嵌阴离子的氢氧化钴的包覆材料,在所述正极活性

材料的表面制成包覆层,煅烧处理,在所述正极活性材料表面形成包覆层,得到核壳结构的正极材料。

10.如权利要求9所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述包覆材料还包括锂源、铝源、镁源、镍源、锰源、钛源、锆源、铌源、钨源中的至少一种。

嵌阴离子的氢氧化钴及其制备方法、正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本申请属电池技术领域,尤其涉及一种嵌阴离子的氢氧化钴及其制备方法,以及一种正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 商用锂离子电池主要分为钴酸锂(LCO)、三元正极材料(镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂)、磷酸铁锂(LFP)、锰酸锂几类。其中,三元镍钴锰酸锂、三元镍钴铝酸锂等是目前最为常见的三元正极材料,用于各种高端、中高端产品设备上,如新能源电动汽车。以钴酸锂为正极材料的锂离子电池主要用于3C电子产品领域。磷酸铁锂因刀片电池技术在新能源汽车领域具有广阔的市场前景。

[0003] 随着科技进步人们对材料的要求越来越高,钴酸锂和三元正极材料朝着高能量密度,高安全性等方向发展。为了提高材料的稳定性,人们通常在表面包覆一层薄薄的惰性的材料,如 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 SiO_2 、 AlF_3 等非锂活性物质,或者 LiCoO_2 、 Li_2ZrO_3 、 LiMPO_4 等锂活性物质,以提高材料稳定性。

[0004] 目前,正极材料厂商一般采用常规氢氧化钴材料作为惰性包覆层的原料,或者在常规氢氧化钴的基础上进行掺杂后将掺杂的氢氧化钴作为包覆原材料使用。目前,采用的氢氧化钴粒子形貌为六边形薄片状,或者结晶度弱的无定型态,这些形貌的氢氧化钴粒子对正极材料的包覆效果还有待进一步提升。

发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种嵌阴离子的氢氧化钴及其制备方法,以及一种正极材料的制备方法,旨在一定程度上解决现有六边形或无定型氢氧化钴对正极材料的包覆效果有待进一步提升的问题。

[0006] 为实现上述申请目的,本申请采用的技术方案如下:

[0007] 第一方面,本申请提供一种嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 配制钴源溶液、卤素源溶液和碱液;

[0009] 在温度为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 的条件下,添加所述碱液、所述钴源溶液和所述卤素源溶液到反应体系中,在pH值为 $5 \sim 6.5$ 环境下进行反应,得到一阶段合成液;

[0010] 将所述一阶段合成液升温至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$, pH值升至 $10 \sim 12$,进行陈化处理,分离得到八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶;所述嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3 \sim 1$, M为卤素。

[0011] 第二方面,本申请提供一种嵌阴离子的氢氧化钴,所述嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3 \sim 1$, M为卤素,所述嵌阴离子的氢氧化钴为八面体形貌。

[0012] 第三方面,本申请提供一种正极材料的制备方法,包括步骤:

[0013] 获取正极活性材料,将包含有上述方法制备的嵌阴离子的氢氧化钴或者上述的嵌

阴离子的氢氧化钴的包覆材料,在所述正极活性材料的表面制成包覆层,煅烧处理,在所述正极活性材料表面形成包覆层,得到核壳结构的正极材料。

[0014] 本申请第一方面提供的嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,第一反应阶段在温度为 $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$,pH值为 $5 \sim 6.5$ 的条件下进行。反应体系中卤素离子在钴离子与氢氧根离子形成共沉淀过程中参与结晶,改变并引导晶体生长取向,具有较好的八面体结构引导效果。其中, $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 较低的温度条件以及较低的pH值 $5 \sim 6.5$,有利于引导氢氧化钴晶型趋向于八面体结构的 α 相生长。同时,也能够调控嵌阴离子的氢氧化钴中卤素离子与氢氧根离子的配比,并调控一阶段反应体系中残余的钴离子数量。在第二反应阶段,将所述一阶段合成液升温至 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$,pH值升至 $10 \sim 12$,进行陈化处理,在这个反应阶段,一阶段合成液中残余的钴离子和卤素离子与氢氧根离子结合沿着纳米单晶氢氧化钴颗粒表面缺陷处沉淀生长,达到修复晶体结构的目的,使得颗粒表面更完整,缺陷少,降低表面能,从而有效抑制纳米颗粒粘连。降低晶体颗粒团聚,使单晶粒子呈单个分散状态,尺寸为纳米级,具有更大的比表面积。分离洗涤干燥后得到的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶,呈自然分散状态,无需经过机械破碎解聚等处理。嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3 \sim 1$,M为卤素,呈独特的八面体形貌,且粒径小,为纳米级粉体,比表面积大,结晶度高。

[0015] 本申请第二方面提供的嵌阴离子的氢氧化钴,化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3 \sim 1$,M为卤素,呈独特的八面体形貌。该八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴,为纳米级粉体,具有粒径小,比表面积大,结晶度高,表面完整,缺陷少,不容易团聚等特性。因而,具有较好的应用前景,尤其适用于作为正极活性材料的包覆层原料使用,提高对正极活性材料的包覆效果,形成完整、致密、结合紧密、膜层均匀平整的包覆层,有利于提高正极材料的电化学性能。

[0016] 本申请第三方面提供的正极材料的制备方法,获取正极活性材料后,将包括上述嵌阴离子的氢氧化钴的包覆材料,在正极活性材料表面制成包覆层,煅烧处理,即可在正极活性材料表面形成包覆层,得到核壳结构的正极材料。由于包覆材料中采用的嵌阴离子的氢氧化钴为纳米级粉体,具有粒径小,比表面积大,结晶度高,表面完整,缺陷少,不容易团聚等特性。因而,对正极活性材料有优异的包覆效果,更有利于在正极活性材料表面形成完整致密的包覆层,有利于提高包覆层的厚度均一性,平整度,提高包覆致密性,以及包覆层与内核正极活性材料的结合紧密度,从而降低界面阻抗,提高正极材料的结构稳定及电化学综合性能。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0018] 图1是本申请实施例提供的嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法的流程示意图;

[0019] 图2是本申请实施例1提供的嵌阴离子的氢氧化钴的SEM形貌图;

[0020] 图3是本申请实施例2提供的嵌阴离子的氢氧化钴的SEM形貌图;

[0021] 图4是本申请对比例1提供的嵌阴离子的氢氧化钴的SEM形貌图;

- [0022] 图5是本申请对比例2提供的嵌阴离子的氢氧化钴的SEM形貌图；
- [0023] 图6是本申请实施例1提供的嵌阴离子的氢氧化钴的XRD图；
- [0024] 图7是本申请实施例2提供的嵌阴离子的氢氧化钴的XRD图。

具体实施方式

[0025] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0026] 本申请中,术语“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B的情况。其中A,B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0027] 本申请中,“至少一个”是指一个或者多个,“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达,是指的这些项中的任意组合,包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如,“a,b或c中的至少一项(个)”,或,“a,b和c中的至少一项(个)”,均可以表示:a,b,c,a-b(即a和b),a-c,b-c,或a-b-c,其中a,b,c分别可以是单个,也可以是多个。

[0028] 应理解,在本申请的各种实施例中,上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,部分或全部步骤可以并行执行或先后执行,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

[0029] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。

[0030] 本申请说明书实施例中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量,也可以表示各组分间重量的比例关系,因此,只要是按照本申请说明书实施例相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请说明书实施例公开的范围之内。具体地,本申请说明书实施例中的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

[0031] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,用来将目的如物质彼此区分开,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如,在不脱离本申请实施例范围的情况下,第一XX也可以被称为第二XX,类似地,第二XX也可以被称为第一XX。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0032] 如附图1所示,本申请实施例第一方面提供一种嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,包括以下步骤:

[0033] S10. 配制钴源溶液、卤素源溶液和碱液;

[0034] S20. 在温度为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 的条件下,添加碱液、钴源溶液和卤素源溶液到反应体系中,在pH值为 $5 \sim 6.5$ 环境下进行反应,得到一阶段合成液;

[0035] S30. 将一阶段合成液升温至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$, pH值升至 $10 \sim 12$,进行陈化处理,分离得到八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶;嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3 \sim 1$, M为卤素。

[0036] 本申请实施例第一方面提供的嵌阴离子的氢氧化钴的制备方法,在第一反应阶段,配制并添加钴源溶液、卤素源溶液和碱液到反应体系中,在温度为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$, pH值为 $5 \sim$

6.5的条件下进行一阶段的合成。反应体系中钴离子与氢氧根离子反应形成氢氧化钴晶体,卤素离子在钴离子与氢氧根离子形成共沉淀过程中参与结晶,改变并引导晶体生长取向,具有较好的八面体结构引导效果。其中,20~40℃较低的温度条件以及较低的pH值5~6.5,有利于引导氢氧化钴晶型趋向于八面体结构的 α 相生长。同时,pH值和温度的高低也能够调控嵌阴离子的氢氧化钴中卤素离子与氢氧根离子的配比,并调控一阶段反应体系中残余的钴离子数量,该部分钴离子数量将在后续陈化过程中与氢氧根离子结合完善晶体缺陷。在温度为20~40℃,pH值为5~6.5的范围内,随着温度和pH值的升高,能够增加氢氧化钴晶体中阴离子的配比。若一阶段的温度和pH值过高,则会导致形成的氢氧化钴晶型向片状或六方片状的 β 相转变,无法形成八面体形貌。在第二反应阶段,将一阶段合成液升温至60~80℃,pH值升至10~12,进行陈化处理,在这个反应阶段,一阶段合成液中残余的钴离子和卤素离子与氢氧根离子结合沿着纳米单晶氢氧化钴颗粒表面缺陷处沉淀生长,达到修复晶体结构的目的,使得颗粒表面更完整,缺陷少,降低表面能,从而有效抑制纳米颗粒粘连。并且,升高温度至60~80℃以及pH值升至10~12,有利于提高晶体的结晶度,调控晶体颗粒大小,降低晶体颗粒团聚,使单晶粒子呈单个分散状态,尺寸为纳米级,具有更大的比表面积。分离洗涤干燥后得到的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶,呈自然分散状态,无需经过机械破碎解聚等处理。嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为 $\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_z$,其中, $2x=y+z$, $y:z=1/3\sim 1$,M为卤素,呈独特的八面体形貌,且粒径小,为纳米级粉体,比表面积大,结晶度高。当本申请实施例制备的嵌阴离子的氢氧化钴作为正极活性材料的包覆层原料使用时,有利于提高其对正极活性材料的包覆效果,形成包覆完整,膜层致密、平整且均一度高的包覆层,避免正极活性材料直接与电解液接触反应,提高正极活性材料的结构和性能的稳定性。

[0037] 在一些实施例中,上述步骤S10中,配制钴源溶液、卤素源溶液和碱液,将钴源、卤素源、碱性物质分别提前配制成溶液,溶液态在后续反应过程中更有利于各组分充分且快速的混合均匀,提高反应的均衡性,避免反应体系中物质浓度不均匀影响结晶效率及晶体质量。

[0038] 本申请实施例对钴源溶液、卤素源溶液和碱液的浓度不作具体限定,可根据实际应用需求配制成合适的浓度参数。

[0039] 在一些实施例中,钴源溶液的浓度为100~150g/L。在一些具体实施例中,钴源溶液的浓度包括但不限于100g/L、110g/L、120g/L、130g/L、140g/L、150g/L等。

[0040] 在一些实施例中,卤素源溶液的浓度为100~150g/L。在一些具体实施例中,卤素源溶液的浓度包括但不限于100g/L、110g/L、120g/L、130g/L、140g/L、150g/L等。

[0041] 在一些实施例中,碱液的浓度为200~400g/L。在一些具体实施例中,碱液的浓度包括但不限于200g/L、250g/L、300g/L、350g/L、400g/L等。

[0042] 本申请上述实施例中钴源溶液、卤素源溶液和碱液的浓度范围,有利于一阶段反应体系中钴离子、卤素离子和氢氧根离子充分接触反应,结晶形成八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶。

[0043] 在一些实施例中,钴源溶液中,钴源选自氯化钴、硫酸钴、硝酸钴中的至少一种;这些钴盐均有较好溶解性能,能够在水溶液中形成均匀稳定的溶液。

[0044] 在一些实施例中,卤素源溶液中,卤素源选自氯化钠、氯化钴、溴化钠、溴化钴、碘化钠、碘化钴、氟化钠、氟化钴、氯化钾、溴化钾、碘化钾、氟化钾中的至少一种,这些卤盐有

较好的溶解性,形成溶液后,可为一阶段反应提供氯离子、氟离子、碘离子或溴离子,这些卤素离子能够作为氢氧化钴结晶过程中的结构导向剂,改变并引导晶体生长取向,形成八面体形貌的氢氧化钴晶体。在一些优选实施例中,卤素源选用氯离子,氯离子更有利于引导八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴晶体。

[0045] 在一些实施例中,当钴源采用氯化钴,或者卤素源采用氯化钴、溴化钴、碘化钴、氟化钴等时,由于钴源和卤素源中同时提供了钴离子和卤素离子,因而可只采用一种物质即可同时为反应体系中提供钴离子和卤素离子。此时,只需要在反应体系中添加氯化钴、溴化钴、碘化钴、氟化钴的一种即可。在一些具体实施例中,采用氯化钴同时作为钴源和卤素源。

[0046] 在一些实施例中,碱液中,碱性物质选自氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种,这些碱性物质均有较好的溶解性能,能够较好的调控反应体系中pH值。

[0047] 在一些实施例中,上述步骤S20中,添加碱液、钴源溶液和卤素源溶液到反应体系的步骤包括:在温度为20~40℃的条件下,将碱液添加到反应体系中将pH值调节至5~6.5后,添加钴源溶液和卤素源溶液进行反应。在这种情况下,在20~40℃较低的温度条件下,通过先添加碱液调节反应体系pH值为5~6.5目标范围,使反应体系中氢氧根离子分布均匀,再添加钴源溶液和卤素源溶液进行共沉淀反应,有利于提高反应效率。

[0048] 在一些具体实施例中,反应体系中以纯水作为底液,升温至20~40℃,将碱液添加到反应体系中高速搅拌(300~1000rpm),将pH值调节至5~6.5后,在高速搅拌(300~1000rpm)的条件下添加钴源溶液和卤素源溶液进行反应。通过高速搅拌,使添加的材料快速分散均匀,在反应体系中稳定均衡的进行共沉淀反应。

[0049] 在一些实施例中,反应体系中以纯水作为底液,升温至20~40℃,将碱液添加到反应体系中将pH值调节至5~6.5后,钴源溶液和卤素源溶液分别独立地按1~5方/小时的速率添加到反应体系中。在这种情况下,钴源溶液和卤素源溶液以一定的流速均匀稳定的添加到反应体系中,更有利于钴离子、氯离子与反应体系中氢氧根离子反应生成共沉淀结晶,提高嵌阴离子的氢氧化钴的结晶质量,避免钴源溶液和卤素源溶液添加过快导致反应体系内浓度不均衡,致使嵌阴离子的氢氧化钴的结晶速率不一,影响晶体质量。

[0050] 在一些实施例中,添加碱液、钴源溶液和卤素源溶液到反应体系中后,初始反应体系中钴离子、卤素离子和氢氧根离子的摩尔比为(0.5~1):(0.33~1):1。即添加物料后的反应体系中钴离子、卤素离子和氢氧根离子的摩尔比为(0.5~1):(0.33~1):1,随着共沉淀反应的进行,钴离子、卤素离子和氢氧根离子相互反应形成嵌阴离子的氢氧化钴结晶沉淀,此时反应体系中呈游离态的钴离子、卤素离子和氢氧根离子被消耗,离子浓度降低。本申请实施例钴离子、卤素离子和氢氧根离子在摩尔比为(0.5~1):(0.33~1):1的配比条件下,更有利于钴离子、卤素离子和氢氧根离子之间的结晶反应。

[0051] 在一些实施例中,上述步骤S30中,将一阶段合成液升温至60~80℃,pH值升至10~12,其中,升高pH值的目的是使一阶段合成液中残余的钴离子与氢氧根离子结合,沿着嵌阴离子的氢氧化钴晶体颗粒表面缺陷处沉淀生长,达到修复晶体结构的目的,使得颗粒表面更完整,缺陷少,降低表面能,从而有效抑制纳米颗粒粘连。而升温的目的是进一步提高嵌阴离子的氢氧化钴晶体的结晶度,降低嵌阴离子的氢氧化钴纳米颗粒团聚。

[0052] 在一些实施例中,将pH值升至10~12的步骤包括:添加碱液,在3~4小时内将一阶段合成液的pH值升高至10~12。在这种情况下,将升高pH值的时间控制在3~4小时,有利于

控制一阶段合成液残余中钴离子与氢氧根离子的反应速率处于较稳定的状态,提高修复颗粒表面缺陷效果,降低表面能,降低嵌阴离子的氢氧化钴纳米颗粒团聚。若碱液添加过快,即pH值升高迅速,则会导致一阶段合成液中氢氧根离子浓度迅速增加,此时一阶段合成液中残余的钴离子有可能直接与游离的氢氧根离子结合形成单独的晶体,而不是沿着嵌阴离子的氢氧化钴晶体颗粒表面缺陷处沉淀生长,达不到修复晶体结构的目的。

[0053] 在一些实施例中,陈化处理的时长为0.5~1.5小时。在该陈化条件下,充分确保了一阶段合成液中残余的钴离子与氢氧根离子结合反应,从而确保了对嵌阴离子的氢氧化钴晶体颗粒表面缺陷的修复效果,减少晶体表面缺陷,降低表面能,有效抑制纳米颗粒粘连。

[0054] 在一些具体实施例中,将一阶段合成液升温至60~80℃,并添加碱液,在3~4小时内将一阶段合成液的pH值升高至10~12;陈化处理的时长为0.5~1.5小时。

[0055] 在一些实施例中,嵌阴离子的氢氧化钴的粒径为1~100nm。在一些实施例中,嵌阴离子的氢氧化钴的比表面积为30~150m²/g。本申请实施例制备的嵌阴离子的氢氧化钴为八面体形貌的纳米单晶颗粒,粒径小,颗粒粒径仅为1~100nm,比表面积大,比表面积为30~150m²/g。在这种情况下,将嵌阴离子的氢氧化钴引用到正极活性材料的包覆层时,纳米粒径的嵌阴离子的氢氧化钴单晶颗粒,更有利于在正极活性材料表面形成完整致密的包覆层,有利于提高包覆层的厚度均一性,平整度,提高包覆致密性,以及包覆层与内核正极活性材料的结合紧密度,从而降低界面阻抗,提高正极复合材料的结构稳定及电化学综合性能。在一些具体实施例中,嵌阴离子的氢氧化钴的比表面积为30~120m²/g。

[0056] 本申请实施例第二方面提供一种嵌阴离子的氢氧化钴,该嵌阴离子的氢氧化钴的化学通式为Co_xM_y(OH)_z,其中,2x=y+z,y:z=1/3~1,M为卤素,嵌阴离子的氢氧化钴为八面体形貌。

[0057] 本申请实施例第二方面提供的嵌阴离子的氢氧化钴,化学通式为Co_xM_y(OH)_z,其中,2x=y+z,y:z=1/3~1,M为卤素,呈独特的八面体形貌。该八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴,为纳米级粉体,具有粒径小,比表面积大,结晶度高,表面完整,缺陷少,不容易团聚等特性。因而,具有较好的应用前景,尤其适用于作为正极活性材料的包覆层原料使用,提高对正极活性材料的包覆效果,形成完整、致密、结合紧密、膜层均匀平整的包覆层,有利于提高正极材料的电化学性能。

[0058] 本申请实施例嵌阴离子的氢氧化钴可通过上述实施例方法制得。

[0059] 在一些实施例中,M选自氯离子,氯离子更有利于引导并维持嵌阴离子的氢氧化钴晶体的八面体形貌。

[0060] 在一些实施例中,嵌阴离子的氢氧化钴的粒径为1~100nm。在一些实施例中,嵌阴离子的氢氧化钴的比表面积为30~150m²/g。本申请实施例制备的嵌阴离子的氢氧化钴为八面体形貌的纳米单晶颗粒,粒径小,颗粒粒径仅为1~100nm,比表面积大,比表面积为30~150m²/g。在这种情况下,将嵌阴离子的氢氧化钴引用到正极活性材料的包覆层时,纳米粒径的嵌阴离子的氢氧化钴单晶颗粒,更有利于在正极活性材料表面形成完整致密的包覆层,有利于提高包覆层的厚度均一性,平整度,提高包覆致密性,以及包覆层与内核正极活性材料的结合紧密度,从而降低界面阻抗,提高正极复合材料的结构稳定及电化学综合性能。

[0061] 本申请实施例第三方面提供一种正极材料的制备方法,包括步骤:

[0062] S40.获取正极活性材料,将包含有上述方法制备的嵌阴离子的氢氧化钴或者上述的嵌阴离子的氢氧化钴的包覆材料,在正极活性材料的表面制成包覆层,煅烧处理,在正极活性材料表面形成包覆层,得到核壳结构的正极材料。

[0063] 本申请实施例第三方面提供的正极材料的制备方法,获取正极活性材料后,将包括上述嵌阴离子的氢氧化钴的包覆材料,在正极活性材料表面制成包覆层,煅烧处理,即可在正极活性材料表面形成包覆层,得到核壳结构的正极材料。由于包覆材料中采用的嵌阴离子的氢氧化钴为纳米级粉体,具有粒径小,比表面积大,结晶度高,表面完整,缺陷少,不容易团聚等特性。因而,对正极活性材料有优异的包覆效果,更有利于在正极活性材料表面形成完整致密的包覆层,有利于提高包覆层的厚度均一性,平整度,提高包覆致密性,以及包覆层与内核正极活性材料的结合紧密度,从而降低界面阻抗,提高正极材料的结构稳定及电化学综合性能。

[0064] 在一些实施例中,上述步骤S40中,包覆材料还包括锂源、铝源、镁源、镍源、锰源、钛源、锆源、铌源、钨源中的至少一种,这些材料与嵌阴离子的氢氧化钴在煅烧过程中反应形成包覆层,这些金属离子对包覆层的掺杂,有利于提高包覆层的电化学性能。在一些具体实施例中,锂源、铝源、镁源、镍源、锰源、钛源、锆源、铌源、钨源等金属源包括但不限于金属氧化物、金属盐等。

[0065] 在一些实施例中,正极活性材料包括但不限于钴酸锂(LCO)、三元正极材料(镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂)、磷酸铁锂(LFP)、锰酸锂等。

[0066] 本申请实施例正极材料的包覆层中嵌阴离子的氢氧化钴的使用量,及包覆层的厚度等,不做具体限定,可根据实际应用需求合理选择。

[0067] 为使本申请上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解,以及本申请实施例嵌阴离子的氢氧化钴及其制备方法的进步性能显著的体现,以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

[0068] 实施例1

[0069] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其制备包括步骤:

[0070] 1、配制钴离子浓度为100.3g/L的氯化钴溶液;配制碱液浓度为202.8g/L的氢氧化钠溶液。

[0071] 2、向反应釜中加入纯水做底液,温度升到20~25℃,同时将上述所配制的钴液和碱液投入到反应釜中,在高转速350rpm条件下将钴液和碱液快速分散开,过程固定钴液流量2方/h恒定不变,控制碱液流量使得反应的pH在5.31之间,投料时间控制在1h。

[0072] 3、一阶段投料结束后,停止加入钴盐溶液,此时开始升温到60~65℃,同时单独加入氢氧化钠溶液,控制加料时间在3-4h,当浆料的pH达到10-11之间则停止加氢氧化钠,陈化反应35min。

[0073] 4、将陈化好的物料用压滤机过滤、洗涤,并在气氛条件下80℃干燥8h,得到八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶,化学式为 $\text{CoCl}(\text{OH})$,激光粒度 $D_{50}=0.087\mu\text{m}$, $D_{100}=8.9\mu\text{m}$,其中, D_{100} 指纳米粒子团聚倾向程度,最大的团聚在8.9 μm 左右。

[0074] 实施例2

[0075] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其制备包括步骤:

[0076] 1、配制钴离子浓度为121.1g/L的氯化钴溶液;配制碱液浓度为311.5g/L的氢氧化

钠溶液。

[0077] 2、向反应釜中加入纯水做底液,温度升到28-32℃,同时将上述所配制的钴液和碱液投入到反应釜中,在高转速400rpm条件下将钴液和碱液快速分散开,过程固定钴液流量3方/h恒定不变,控制碱液流量使得反应的pH在5.74,投料时间控制在1.2h。

[0078] 3、一阶段投料结束后,停止加入钴盐溶液,此时开始升温到68-73℃,同时单独加入氢氧化钠溶液,控制加料时间在3-4h,当浆料的pH达到11-11.5之间则停止加氢氧化钠,陈化反应45min。

[0079] 4、将陈化好的物料用压滤机过滤、洗涤,并在空气氛条件下85℃干燥7h,得到八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶,化学式为 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$,激光粒度 $D_{50}=0.066\mu\text{m}$, $D_{100}=9.7\mu\text{m}$,其中, D_{100} 指纳米粒子团聚倾向程度,最大的团聚在9.7μm左右。

[0080] 实施例3

[0081] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其制备包括步骤:

[0082] 1、配制钴离子浓度为143.6g/L的氯化钴溶液;配制碱液浓度为390.2g/L的氢氧化钠溶液。

[0083] 2、向反应釜中加入纯水做底液,温度升到35-39℃,同时将上述所配制的钴液和碱液投入到反应釜中,在高转速450rpm条件下将钴液和碱液快速分散开,过程固定钴液流量4方/h恒定不变,控制碱液流量使得反应的pH在6.23,投料时间控制在1.5h。

[0084] 3、一阶段投料结束后,停止加入钴盐溶液,此时开始升温到75-80℃,同时单独加入氢氧化钠溶液,控制加料时间在3-4h,当浆料的pH达到11.5-12之间则停止加氢氧化钠,陈化反应55min。

[0085] 4、将陈化好的物料用压滤机过滤、洗涤,并在空气氛条件下105℃干燥4h,得到八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶,化学式为 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$,激光粒度 $D_{50}=0.097\mu\text{m}$, $D_{100}=8.6\mu\text{m}$,其中, D_{100} 指纳米粒子团聚倾向程度,最大的团聚在8.6μm左右。

[0086] 实施例4(与实施例1区别在于,钴源采用硫酸钴,氯源采用氯化钠)

[0087] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其制备包括步骤:

[0088] 1、配制钴离子浓度为127.44g/L的硫酸钴溶液;配制浓度为96.24g/L的氯化钠溶液;配制碱液浓度为202.8g/L的氢氧化钠溶液。

[0089] 2、向反应釜中加入纯水做底液,温度升到20~25℃,同时将上述所配制的硫酸钴溶液、氯化钠溶液和碱液投入到反应釜中,在高转速350rpm条件下将钴液和碱液快速分散开,过程固定硫酸钴溶液和氯化钠溶液流量2方/h恒定不变,控制碱液流量使得反应的pH在5.31,投料时间控制在1h。

[0090] 3、一阶段投料结束后,停止加入钴盐溶液,此时开始升温到60~65℃,同时单独加入氢氧化钠溶液,控制加料时间在3-4h,当浆料的pH达到10-11之间则停止加氢氧化钠,陈化反应35min。

[0091] 4、将陈化好的物料用压滤机过滤、洗涤,并在空气氛条件下80℃干燥8h,得到八面体形貌的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶,化学式为 $\text{CoCl}(\text{OH})$,激光粒度 $D_{50}=0.081\mu\text{m}$, $D_{100}=8.3\mu\text{m}$,其中, D_{100} 指纳米粒子团聚倾向程度,最大的团聚在8.3μm左右。

[0092] 对比例1

[0093] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其与实施例1的区别在于:步骤2中pH值为7,其余制备

步骤及参数均不变。

[0094] 对比例2

[0095] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其与实施例1的区别在于:步骤2中pH值为8,其余制备步骤及参数均不变。

[0096] 对比例3

[0097] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其与实施例1的区别在于:步骤1中配制钴离子浓度为100.3g/L的硫酸钴溶液,配制碱液浓度为202.8g/L的氢氧化钠溶液,不添加氯源,其余制备步骤及参数均不变,制得化学式为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 氢氧化钴单晶颗粒,其形貌为六方片状,粒度D50为0.224 μm ,D100为12.9 μm ,其中,D100指纳米粒子团聚倾向程度,最大的团聚在12.9 μm 左右。

[0098] 对比例4

[0099] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其与实施例1的区别在于:步骤2中温度为50 $^{\circ}\text{C}$,其余制备步骤及参数均不变。

[0100] 对比例5

[0101] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其与实施例1的区别在于:步骤3中温度为50 $^{\circ}\text{C}$,其余制备步骤及参数均不变。

[0102] 对比例6

[0103] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其与实施例1的区别在于:步骤3中温度为90 $^{\circ}\text{C}$,其余制备步骤及参数均不变。

[0104] 对比例7

[0105] 一种嵌阴离子的氢氧化钴,其与实施例1的区别在于:步骤3中pH值9,其余制备步骤及参数均不变。

[0106] 进一步的,为了验证本申请实施例的进步性,对本申请实施例1~4和对比例1~7制备的嵌阴离子的氢氧化钴进行如下性能测试:

[0107] 1、通过扫描电镜,对实施例1、实施例2、对比例1和对比例2制备的嵌阴离子的氢氧化钴的形貌进行了观测,如附图2~6所示,其中,附图2和3为实施例1和2制备的嵌阴离子的氢氧化钴,从附图可以观察到嵌氯离子的氢氧化钴为立方八面体结构,晶体颗粒完整,形貌规整,粒径小且颗粒均一度高,颗粒之间无相互粘连,分散度高。

[0108] 另外,附图4为对比例1制备的嵌阴离子的氢氧化钴,从附图可见,大部分颗粒的八面体棱角不够明显,且颗粒之间存在较为明显的粘连,说明步骤2中pH值升不利于合成八面体形貌的氢氧化钴。附图5为对比例2制备的嵌阴离子的氢氧化钴,从附图可见,嵌阴离子的氢氧化钴粒子形貌为片状,说明当步骤2的pH值继续升高,导致氢氧化钴的相态由 α 转化成 β 相片状氢氧化钴,无法形成八面体形貌粒子。

[0109] 2、对实施例1制备的化学式为 $\text{CoCl}(\text{OH})$ 的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶和实施例2制备的化学式为 $\text{Co}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶,分别进行了X射线衍射测试,如附图6和7的XRD所示。

[0110] 3、对实施例1~4和对比例1~7制备的嵌阴离子的氢氧化钴的平均粒径/粒度D50、比表面积分别通过激光进行了测量,测试结果分别如下表1所示:

[0111] 表1

[0112]

测试项目 测试对象	D50/ μm	比表面积/ m^2/g
实施例 1	0.087	99.3
实施例 2	0.066	87.9
实施例 3	0.097	75.5
实施例 4	0.081	105.2
对比例 1	0.131	62.8
对比例 2	0.287	49.1
对比例 3	0.224	23.5
对比例 4	0.508	17.6
对比例 5	0.475	41.2
对比例 6	0.330	31.5
对比例 7	0.459	82.1

[0113] 由上述测试结果可知,相对于对比例1~7,本申请实施例1~4制备的嵌阴离子的氢氧化钴均为八面体形貌,且嵌阴离子的氢氧化钴均为纳米级,粒径D50低于97nm,粒径小,均一度高,比表面积大,可达到 $105.2\text{m}^2/\text{g}$,且不容易团聚,颗粒间无粘连,制得的嵌阴离子的氢氧化钴纳米单晶呈自然分散状态,无需经过机械破碎解聚等处理,可直接应用。对正极活性材料有优异的包覆效果,更有利于在正极活性材料表面形成完整致密的包覆层,提高正极材料的结构稳定及电化学综合性能。

[0114] 然而,当对比例1、2提高制备一阶段合成液的pH值、当对比例3不掺杂卤素氯离子、当对比例4~6制备温度过低或过高、当对比例7降低陈化处理pH值时,均不利于调控氢氧化钴晶体的形貌和粒径,制备的氢氧化钴粒径大,粒径D50高达 $0.508\mu\text{m}$,比表面积小,低至 $17.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0115] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

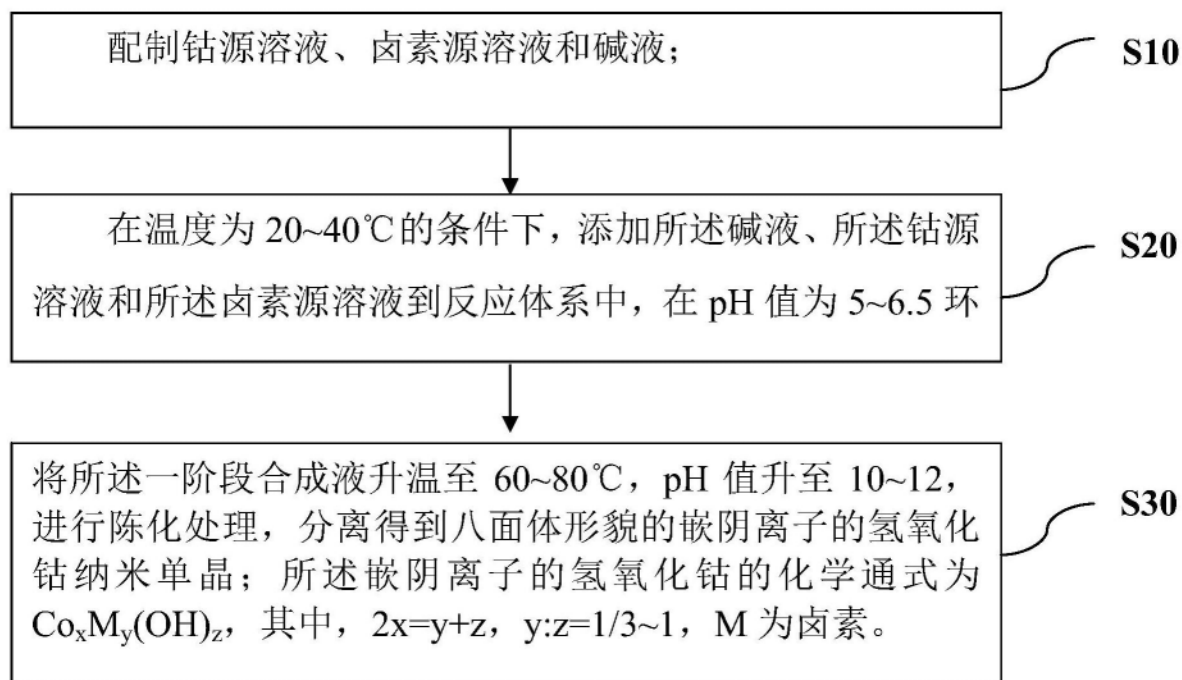


图1

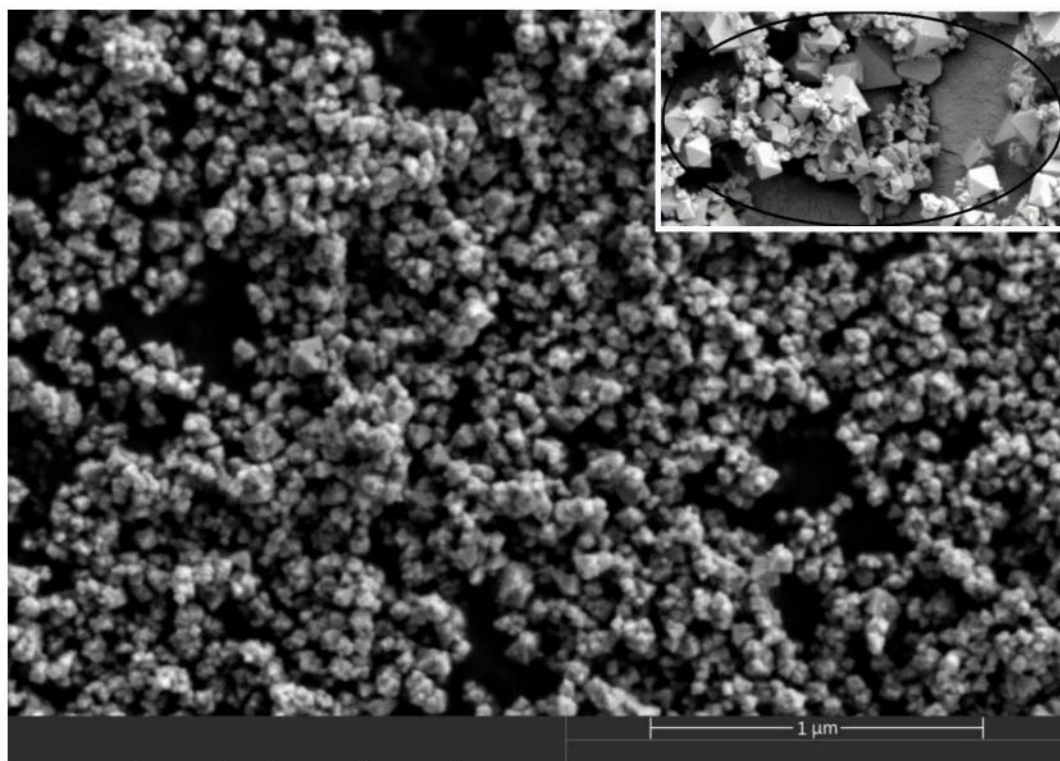


图2

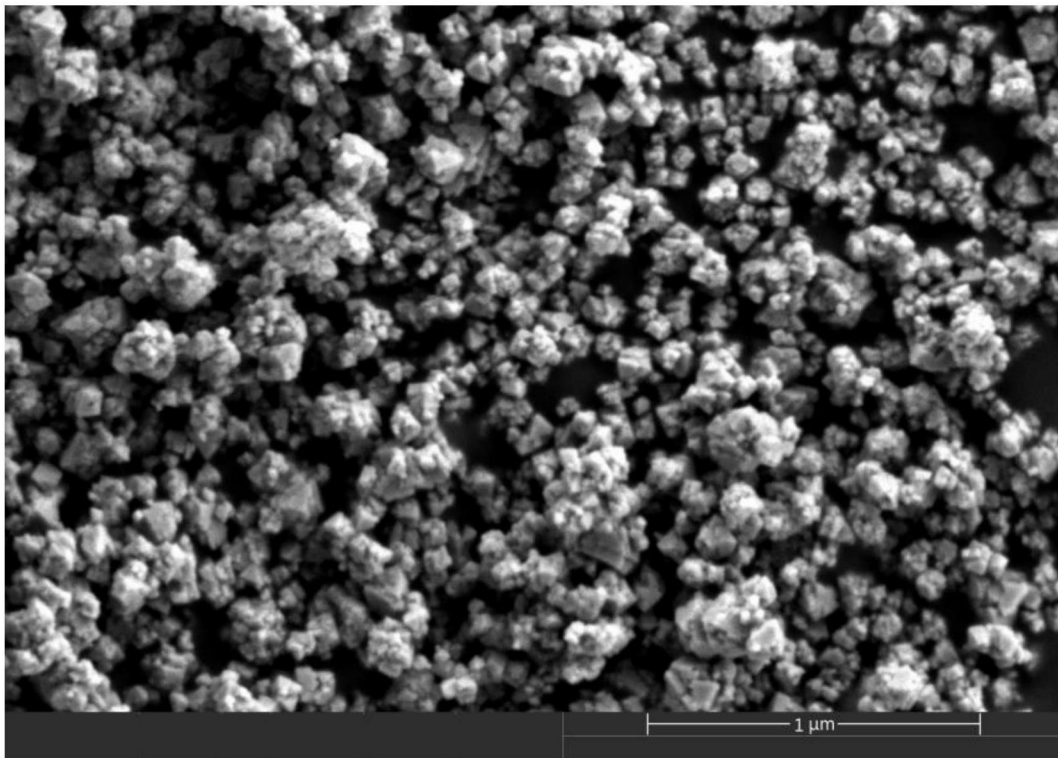


图3

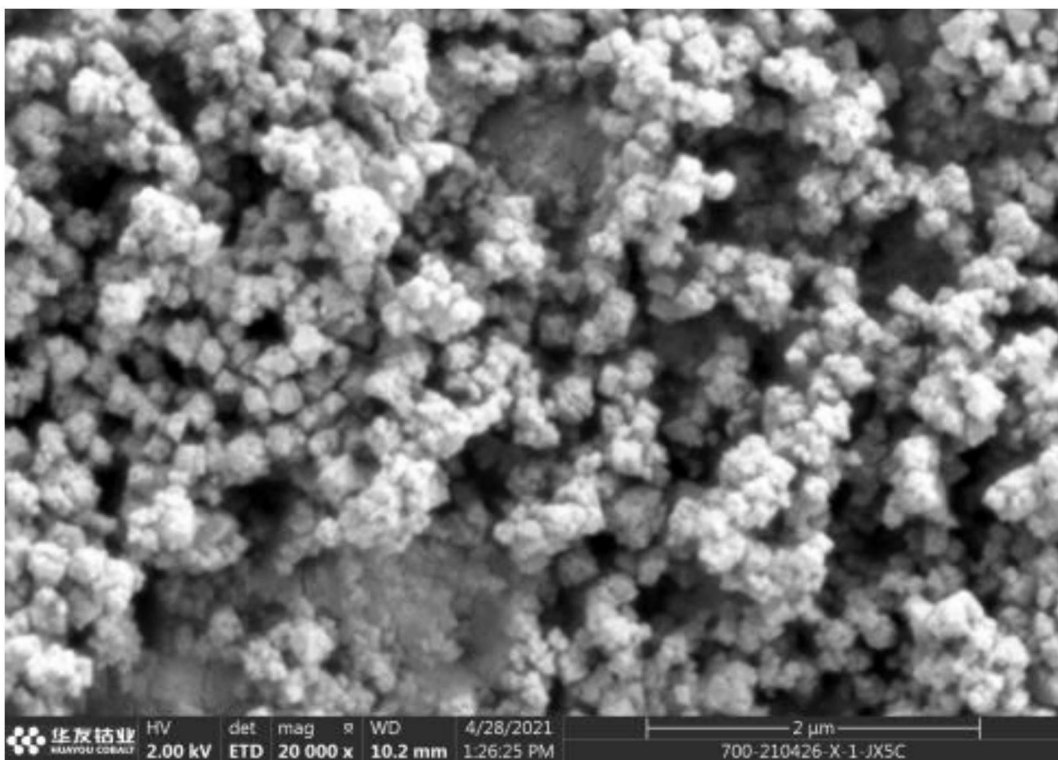


图4

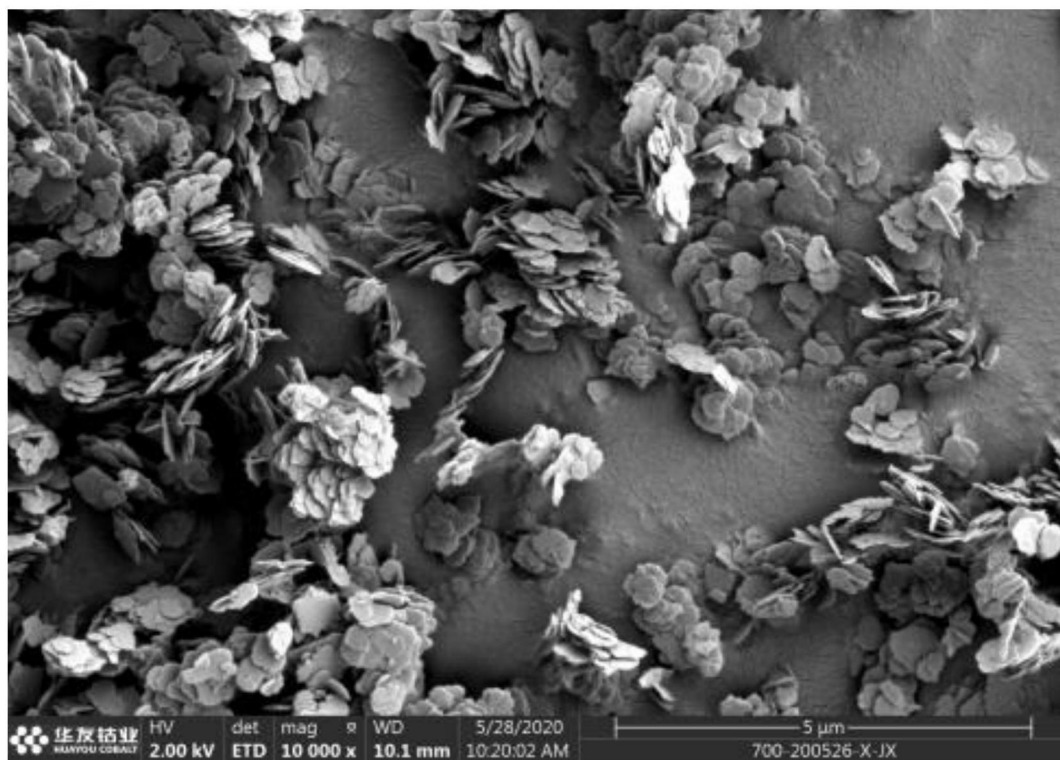


图5

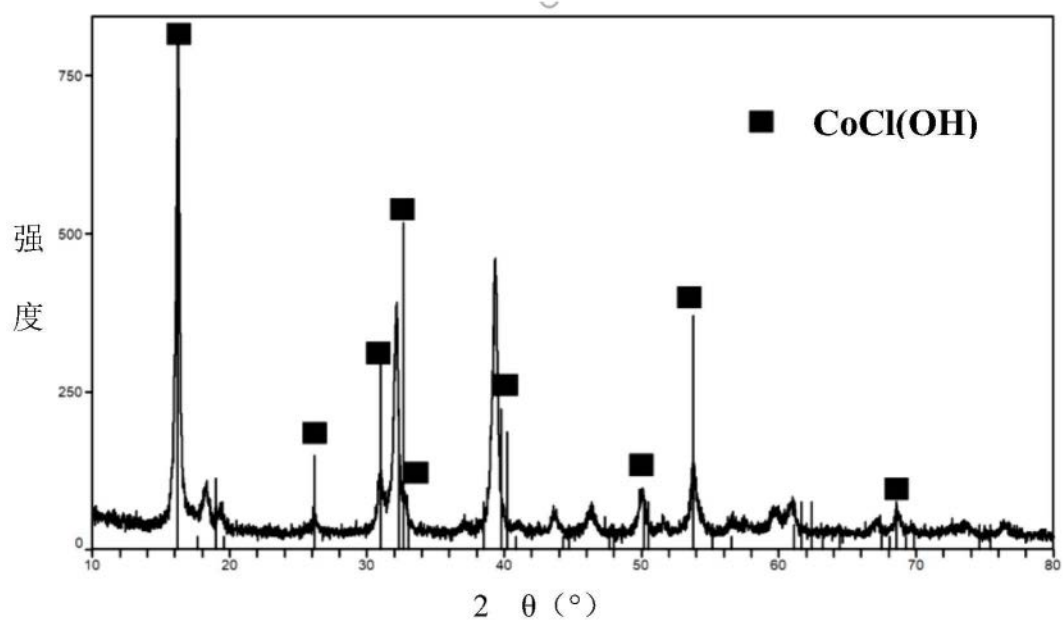


图6

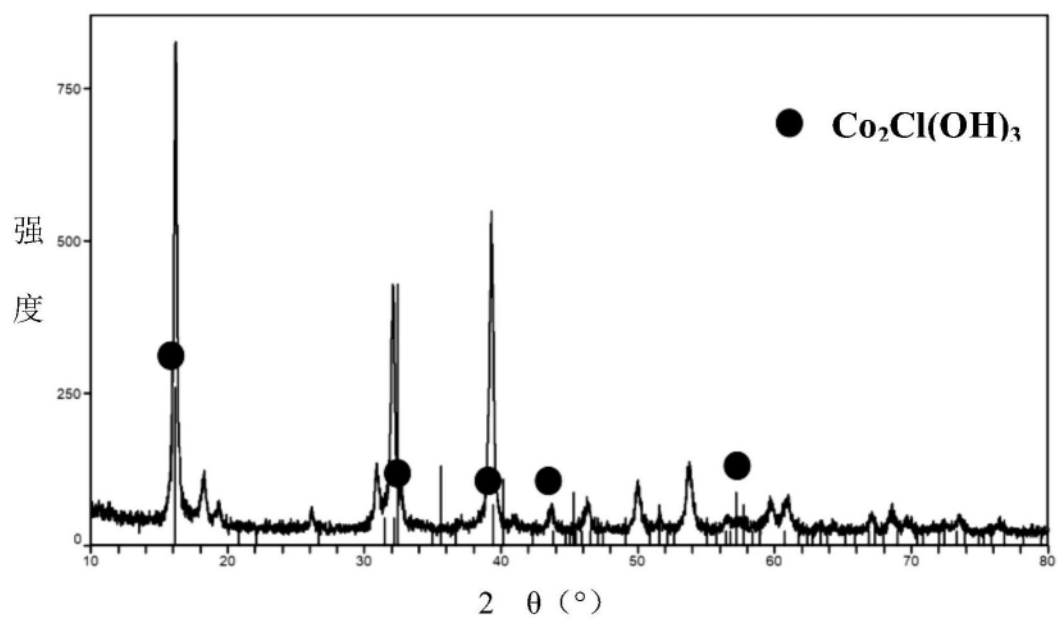


图7