



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111663182 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 202010621250.2

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.07.01

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 陈春淳

申请公布号 CN 111663182 A

(43) 申请公布日 2020.09.15

(73) 专利权人 济南大学

地址 250000 山东省济南市市中区南辛庄
西路336号

(72) 发明人 侯配玉 黄金昭 徐锡金

(74) 专利代理机构 济南知来知识产权代理事务
所(普通合伙) 37276

代理人 曹丽

(51) Int.Cl.

C30B 29/22 (2006.01)

C30B 1/10 (2006.01)

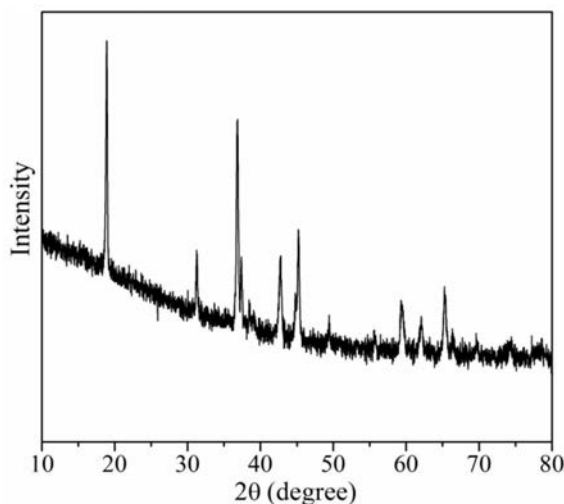
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池用大颗粒单晶钴酸锂及其
阳离子掺杂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池用大颗粒单晶钴酸锂及其阳离子掺杂的制备方法,将前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或阳离子掺杂的前驱体 $[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2$,与锂源混合,烧结形成尖晶石相 $\text{Li}_{2y}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]_2\text{O}_4$ 小颗粒单晶,将小颗粒单晶与尖晶石相 Co_3O_4 混合烧结,该烧结过程可促进上述两种尖晶石相颗粒间融合,制备尖晶石相 $\text{Li}_{2y-2m}[\text{Co}_{1-x+n}\text{M}_{x-n}]_2\text{O}_4$ 大颗粒单晶,最后补充锂源,继续烧结即可制备阳离子掺杂的大颗粒单晶钴酸锂。阳离子掺杂或共掺杂可有效抑制钴酸锂高电压下六方相向单斜相的转变,形成大颗粒单晶可降低钴酸锂高电压下电极/电解液间副反应,进而提高钴酸锂的放电比容量和结构稳定性。



1. 一种锂离子电池用层状 LiCoO_2 大颗粒单晶或其阳离子掺杂的制备方法,其特征是,制备得到的层状正极材料的结构通式为 $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$,其中M为Zn、Al、Mg、Ti、Zr、Nb、W中一种或多种, $0 \leq x \leq 0.1$,该制备方法包括以下步骤:

首先将前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或阳离子掺杂的前驱体 $[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2$ 与化学计量比锂源混合,其中锂与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}_{1-x}\text{M}_x = y$, $0.1 \leq y \leq 0.5$,高温下烧结形成尖晶石相 $\text{Li}_{2y}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_4$ 小颗粒单晶;

然后将该小颗粒单晶与尖晶石相 Co_3O_4 均匀混合继续高温烧结,由于尖晶石相间相似相容原理,该烧结过程可促进上述两种尖晶石相颗粒间融合,制备尖晶石相 $\text{Li}_{2y-2m}[\text{Co}_{1-x} + \text{M}_{x-n}]\text{O}_4$ 大颗粒单晶,其中, $0.1 < m < 0.5$ 、 $0 < n < 0.1$;

最后向该大颗粒单晶中补充计量比锂源,使得锂与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}_{1-x} + \text{M}_{x-n} = 1 - y + m/1$,继续高温烧结即可制备 LiCoO_2 大颗粒单晶或阳离子掺杂的 LiCoO_2 大颗粒单晶。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征是,采用共沉淀路线制备前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或阳离子掺杂的前驱体 $[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2$ 。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征是,所述锂源是碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂和草酸锂中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征是,第一次高温烧结的条件为 $950-1100^\circ\text{C}$ 下煅烧1-10h。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征是,第一次高温烧结的条件为 $1000-1100^\circ\text{C}$ 下煅烧2-4h。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征是,第二次高温烧结的条件为 $1000-1200^\circ\text{C}$ 下煅烧1-24h。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征是,第二次高温烧结的条件为 $1000-1050^\circ\text{C}$ 下煅烧6-10h。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征是,第三次高温烧结的条件为 $900-1000^\circ\text{C}$ 下煅烧4-12h。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征是,第三次高温烧结的条件为 $900-1000^\circ\text{C}$ 下煅烧6-8h。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征是,高温烧结气氛为空气、氧气或惰性气氛。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征是,高温烧结气氛为空气。

12. 如权利要求10所述的方法,其特征是,高温烧结时,物料的升温速率为 $2-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

13. 如权利要求1所述的方法,其特征是,所述尖晶石相 $\text{Li}_{2y}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_4$ 小颗粒单晶,其粒径范围是 $3-10\mu\text{m}$;

所述 LiCoO_2 大颗粒单晶或阳离子掺杂的 LiCoO_2 大颗粒单晶的粒径 $D_{50} \geq 20\mu\text{m}$ 。

14. 如权利要求1所述的方法,其特征是,所述 LiCoO_2 大颗粒单晶或阳离子掺杂的 LiCoO_2 大颗粒单晶的粒径: $20\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 30\mu\text{m}$ 。

一种锂离子电池用大颗粒单晶钴酸锂及其阳离子掺杂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电极材料技术领域,特别涉及一种大颗粒单晶钴酸锂及其阳离子掺杂的制备方法。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的一些理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 锂离子电池具有高能量密度、长寿命、无记忆效应等优势,已广泛应用到“3C”便携式电子设备,并逐步向电动工具及汽车、高效储能系统拓展。锂离子电池基本结构包括正负电极、隔膜和电解质,通常认为正极材料性能(电压、容量、结构稳定性、振实密度等)是决定电池能量密度、使用寿命、安全和成本的关键因素。目前正极材料主要包括层状相 $\text{Li}_{1+z}\text{M}_{1-z}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}、\text{Co}、\text{Mn}$ 等, $z\geq 0$)、尖晶石相 LiM_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}、\text{Mn}$ 等)以及橄榄石相 LiMXO_4 ($\text{M}=\text{Fe}、\text{Mn}$ 等, $\text{X}=\text{P}、\text{Si}$),其中层状 LiCoO_2 具有高工作电压、放电平台平稳、高压实密度、合成简单等优势,是最早商业化且目前应用最广泛的锂离子电池正极材料。

[0004] 尽管层状 LiCoO_2 正极材料理论比容量高达 274mAh/g ,但是当 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 中 Li^+ 的脱出量 $x>0.5$ 时会发生六方相向单斜相的不可逆转变,造成放电容量的急剧衰减,限制了 LiCoO_2 实用比容量的提高。然而面对便携式电子设备对锂离子电池性能日益增长的需求,如何有效地提高 LiCoO_2 高电压下结构稳定性是当前重中之重。

发明内容

[0005] 为了提高层状材料($\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$)体积能量密度或尖晶石正极材料(LiMn_2O_4 或 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)表面稳定性,本申请人提出了基于前驱体分步加锂制备微米级($3-10\mu\text{m}$)单晶层状和尖晶石正极材料的新方法,具体内容可见专利CN 106910882 B、CN 107311242 B和CN 111170369 A。但是后续经过发明人的进一步研究发现,上述专利方法仅适用于颗粒尺寸 $\leq 10\mu\text{m}$ 单晶材料的制备,即使升高烧结温度也无法满足尺寸 $\geq 20\mu\text{m}$ 大颗粒单晶 LiCoO_2 的制备。由于随着单晶颗粒尺寸的提高,正极材料的比表面积会随之降低,这可显著降低高电压下电极/电解液间副反应;此外,阳离子掺杂或共掺杂可有效抑制 LiCoO_2 高电压下六方相向单斜相的转变。总之,为了提高层状 LiCoO_2 正极材料高电压下结构稳定性,满足便携式电子设备对锂离子电池性能日益增长的需求,发明人经过大量的研究和探索,提出了一种基于阳离子掺杂的前驱体和尖晶石相间相似相容原理制备阳离子掺杂大颗粒($\geq 20\mu\text{m}$)单晶 LiCoO_2 的新方法。

[0006] 具体的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 在本发明的第一个方面,提供一种锂离子电池用层状 LiCoO_2 大颗粒单晶或其阳离子掺杂的制备方法,制备得到的层状正极材料的结构通式为 $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$,其中M为Zn、Al、

Mg、Ti、Zr、Nb、W中一种或多种, $0 \leq x \leq 0.1$, 该制备方法包括以下步骤:

[0008] 首先将前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或阳离子掺杂的前驱体 $[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2$ 与化学计量比锂源混合, 其中锂与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}_{1-x}\text{M}_x = y$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, 高温下烧结形成尖晶石相 $\text{Li}_{2y}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]_2\text{O}_4$ 小颗粒单晶;

[0009] 然后将所述 $\text{Li}_{2y}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]_2\text{O}_4$ 小颗粒单晶与尖晶石相 Co_3O_4 均匀混合继续高温烧结, 由于尖晶石相间相似相容原理, 该烧结过程可促进上述两种尖晶石相颗粒间融合, 制备尖晶石相 $\text{Li}_{2y-2m}[\text{Co}_{1-x+n}\text{M}_{x-n}]_2\text{O}_4$ 大颗粒单晶, 其中, $0.1 < m < 0.5$, $0 < n < 0.1$;

[0010] 最后向所述 $\text{Li}_{2y-2m}[\text{Co}_{1-x+n}\text{M}_{x-n}]_2\text{O}_4$ 大颗粒单晶补充计量比锂源, 使得锂与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}_{1-x+n}\text{M}_{x-n} = 1 - y + m/1$, 继续高温烧结即可制备 LiCoO_2 大颗粒单晶或阳离子掺杂的 LiCoO_2 大颗粒单晶。

[0011] 在本发明的第二个方面, 提供采用所述第一个方面中所述的方法制备得到的大颗粒单晶钴酸锂或其阳离子掺杂的正极材料。

[0012] 在本发明的第三个方面, 提供一种以第二个方面中所述的大颗粒单晶钴酸锂或其阳离子掺杂材料为正极的锂离子电池。

[0013] 与本发明人知晓的相关技术相比, 本发明其中的一个技术方案具有如下有益效果:

[0014] 本发明首次提出了基于阳离子掺杂的前驱体和尖晶石相间相似相容原理制备阳离子掺杂 LiCoO_2 大颗粒单晶的新方法, 相比于普通单晶 LiCoO_2 正极材料, 按照此方法制备的阳离子掺杂单晶 LiCoO_2 具有更大颗粒尺寸和更低比表面积, 因此大颗粒单晶可降低高电压下电极/电解液间副反应, 进而显著提高 LiCoO_2 放电比容量和稳定性; 同时该方法步骤简单、易于控制, 适合大规模的工业化生产。

附图说明

[0015] 构成本发明一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解, 本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明, 并不构成对本发明的不当限定。

[0016] 图1实施例3制备的尖晶石相 $\text{Li}_{0.8}[\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}]_2\text{O}_4$ 小颗粒单晶XRD图;

[0017] 图2实施例3制备的尖晶石相 $\text{Li}_{0.4}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]_2\text{O}_4$ 大颗粒单晶XRD图;

[0018] 图3实施例3制备的镁铝共掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 材料XRD图;

[0019] 图4对比例1制备的镁铝共掺杂的 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 普通单晶XRD图;

[0020] 图5实施例3与对比例1所制备的正极材料在0.5C电流下循环曲线图。

具体实施方式

[0021] 应该指出, 以下详细说明都是示例性的, 旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明, 本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

[0022] 需要注意的是, 这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式, 而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的, 除非上下文另外明确指出, 否则单数形式也意图包括复数形式, 此外, 还应当理解的是, 当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时, 其指明存在特征、步骤、操作和/或它们的组合。

[0023] 正如发明内容所介绍的,本发明人前期研究的一些方法仅适用于颗粒尺寸 $\leq 10\mu\text{m}$ 单晶材料的制备,即使升高烧结温度也无法满足尺寸 $\geq 20\mu\text{m}$ 大颗粒单晶 LiCoO_2 的制备,而颗粒尺寸的提高,可显著降低掺杂或不掺杂 LiCoO_2 材料的高电压下电极/电解液间副反应,为了解决如上的技术问题,在本发明的第一个典型的实施方式中,提供一种锂离子电池用层状 LiCoO_2 大颗粒单晶或其阳离子掺杂的制备方法,制备得到的层状正极材料的结构通式为 $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$,其中M为Zn、Al、Mg、Ti、Zr、Nb、W中一种或多种, $0 \leq x \leq 0.1$,该制备方法包括以下步骤:

[0024] 首先将前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或阳离子掺杂的前驱体 $[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2$ 与化学计量比锂源混合,其中锂与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}_{1-x}\text{M}_x = y$, $0.1 \leq y \leq 0.5$,高温下烧结形成尖晶石相 $\text{Li}_{2y}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]_2\text{O}_4$ 小颗粒单晶;

[0025] 然后将该小颗粒单晶与尖晶石相 Co_3O_4 均匀混合继续高温烧结,由于尖晶石相间相似相容原理,该烧结过程可促进上述两种尖晶石相颗粒间融合,制备尖晶石相 $\text{Li}_{2y-2m}[\text{Co}_{1-x+n}\text{M}_{x-n}]_2\text{O}_4$ 大颗粒单晶,其中, $0.1 < m < 0.5$, $0 < n < 0.1$;

[0026] 最后向该大颗粒单晶中补充计量比锂源,使得锂与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}_{1-x+n}\text{M}_{x-n} = 1-y+m/1$,继续高温烧结即可制备 LiCoO_2 大颗粒单晶或阳离子掺杂的 LiCoO_2 大颗粒单晶。

[0027] 在本发明的一些实施方式中,所述x的取值范围为 $0 \leq x \leq 0.1$,该掺杂量的阳离子可有效抑制 LiCoO_2 高电压下六方相向单斜相的结构转变,能够显著提高 LiCoO_2 放电比容量和稳定性。

[0028] 在本发明的一些实施方式中,所述前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或阳离子掺杂的前驱体 $[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2$ 可通过多种方法进行制备获得。本发明采用的氢氧基前驱体制备成本较低、产品纯度高。

[0029] 优选的,采用共沉淀路线制备前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或阳离子掺杂的前驱体 $[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2$ 。

[0030] 在本发明的一些实施方式中,所述锂源是碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂和草酸锂中的一种或多种。

[0031] 在本发明的一些实施方式中,所述y的取值范围为 $0.1 \leq y \leq 0.5$,选择该取值范围能够形成尖晶石相 $\text{Li}_{2y}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]_2\text{O}_4$ 小颗粒单晶,其粒径范围是 $3-10\mu\text{m}$,y值低于0.1不利于晶体生长,较难制备得到分散性较好的小颗粒单晶,y值大于0.5会形成尖晶石/层状复合相,也不利于晶体生长。

[0032] 在本发明的一些实施方式中,第一次高温烧结的条件为 $950-1100^\circ\text{C}$ 下煅烧1-10h。

[0033] 优选的,第一次高温烧结的条件为 $1000-1100^\circ\text{C}$ 下煅烧2-4h。

[0034] 在本发明的一些实施方式中,第二次高温烧结的条件为 $1000-1200^\circ\text{C}$ 下煅烧1-24h。

[0035] 优选的,第二次高温烧结的条件为 $1000-1050^\circ\text{C}$ 下煅烧6-10h。

[0036] 在本发明的一些实施方式中,第三次高温烧结的条件为 $900-1000^\circ\text{C}$ 下煅烧4-12h。

[0037] 优选的,第三次高温烧结的条件为 $900-1000^\circ\text{C}$ 下煅烧6-8h。

[0038] 在本发明的一些实施方式中,高温烧结气氛为空气、氧气或惰性气氛。

[0039] 优选的,高温烧结气氛为空气。

[0040] 在本发明的一些实施方式中,高温烧结时,物料的升温速率为2-10℃/min。

[0041] 在本发明的一些实施方式中,所述 LiCoO_2 大颗粒单晶或阳离子掺杂的 LiCoO_2 大颗粒单晶的粒径 $D_{50} \geq 20\mu\text{m}$ 。

[0042] 优选的, $20\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 30\mu\text{m}$ 。

[0043] 在本发明的第二个典型的实施方式中,提供采用所述第一个典型的实施方式中所述的方法制备得到的大颗粒单晶钴酸锂或其阳离子掺杂的正极材料。

[0044] 在本发明的第三个典型的实施方式中,提供一种以第二个典型的实施方式中所述的大颗粒单晶钴酸锂或其阳离子掺杂材料为正极的锂离子电池。

[0045] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案,以下将结合具体的实施例详细说明本发明的技术方案。

[0046] 实施例1:制备前驱体 $[\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}](\text{OH})_2$

[0047] 称取27.0Kg $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.296Kg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和0.751Kg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制浓度为2M盐溶液50L,其中Co-Al-Mg摩尔比为0.96/0.02/0.02,将上述盐溶液滴加到连续搅拌反应釜中,同时以10M NaOH与1.5M氨水的混合溶液控制釜内pH值在11.0左右,转速控制在600rpm左右,至上述盐溶液被完全消耗,将沉淀物离心、洗涤、干燥得到镁铝共掺杂的目标前驱体 $[\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}](\text{OH})_2$ 。

[0048] 实施例2:制备前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$

[0049] 称取28.1Kg $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制浓度为2M盐溶液50L,将上述盐溶液滴加到连续搅拌反应釜中,同时以10M NaOH与1.5M氨水的混合溶液控制釜内pH值在11.0左右,转速控制在600rpm左右,至上述盐溶液被完全消耗,将沉淀物离心、洗涤、干燥得到前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

[0050] 实施例3:制备大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$

[0051] 称取91.18g实施例1制备的前驱体 $[\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}](\text{OH})_2$ 与14.78g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Al}-\text{Mg}=0.4$) 均匀混合,置于马弗炉中在1000℃空气气氛下烧结4h,得到尖晶石相 $\text{Li}_{0.8}[\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_4$ 小颗粒单晶,其XRD如图1所示。取92.39g上述小颗粒单晶与80.26g Co_3O_4 混合,置于马弗炉中在1050℃空气气氛下烧结8h,由于尖晶石相间相似相容原理,高温下小颗粒单晶和 Co_3O_4 颗粒间会发生融合,形成大颗粒单晶 $\text{Li}_{0.4}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_4$,其XRD如图2所示。取91.16g上述大颗粒单晶 $\text{Li}_{0.4}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_4$ 与29.56g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Al}-\text{Mg}=0.8$) 均匀混合,置于马弗炉中在900℃空气气氛下烧结8h,最终合成镁铝共掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$,获得的镁铝共掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 颗粒粒径大小较为均匀,分散性好,其XRD如图3所示。激光粒度测试显示该正极材料的平均颗粒尺寸为25 μm 。

[0052] 对比例1:制备普通单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$

[0053] 称取91.18g实施例1制备的前驱体 $[\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}](\text{OH})_2$ 与14.78g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Al}-\text{Mg}=0.4$) 均匀混合,置于马弗炉中在1000℃空气气氛下烧结4h,得到尖晶石相 $\text{Li}_{0.8}[\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_4$ 小颗粒单晶。取92.39g上述小颗粒单晶与22.16g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Al}-\text{Mg}=0.6$) 均匀混合,置于马弗炉中在1000℃空气气氛下烧结8h,最终合成镁铝共掺杂的普通单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$,其XRD如图4所示。激光粒度测试显示该普通单晶正极材料的平均颗粒尺寸仅为7 μm 。

[0054] 从图1和图2中可以看到实施例2所制备的 $\text{Li}_{0.8}[\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_4$ 小颗粒单晶和

$\text{Li}_{0.4}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]_2\text{O}_4$ 大颗粒单晶均为尖晶石相结构。从图3和图4可以看到实施例2所制备的镁铝共掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 和普通单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 均为纯相层状结构;图5中在4.6V充电截止电压和0.5C充放电电流下,镁铝共掺杂的大颗粒单晶 LiCoO_2 具有提高的高电压结构稳定性和循环寿命。

[0055] 实施例4

[0056] 称取91.12g前驱体 $[\text{Co}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}](\text{OH})_2$ 与11.08g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Ti}=0.3$) 均匀混合,置于马弗炉中在1050℃空气气氛下烧结2h,得到尖晶石相 $\text{Li}_{0.6}[\text{Co}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_2\text{O}_4$ 小颗粒单晶。取92.33g上述小颗粒单晶与120.41g Co_3O_4 混合,置于马弗炉中在1000℃空气气氛下烧结10h,由于尖晶石相间相似相容原理,高温下小颗粒单晶和 Co_3O_4 颗粒间会发生融合,形成大颗粒单晶 $\text{Li}_{0.24}[\text{Co}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}]_2\text{O}_4$ 。取91.11g上述大颗粒单晶 $\text{Li}_{0.24}[\text{Co}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}]_2\text{O}_4$ 与32.52g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Ti}=0.88$) 均匀混合,置于马弗炉中在950℃空气气氛下烧结8h,最终合成钛掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}]\text{O}_2$,获得的钛掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.976}\text{Ti}_{0.024}]\text{O}_2$ 颗粒粒径大小较为均匀,分散性好。激光粒度测试显示该正极材料的平均颗粒尺寸为22 μm 。

[0057] 实施例5

[0058] 称取91.21g前驱体 $[\text{Co}_{0.92}\text{Zn}_{0.02}\text{Nb}_{0.06}](\text{OH})_2$ 与7.39g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Zn}-\text{Nb}=0.2$) 均匀混合,置于马弗炉中在1100℃空气气氛下烧结2h,得到尖晶石相 $\text{Li}_{0.4}[\text{Co}_{0.92}\text{Zn}_{0.02}\text{Nb}_{0.06}]_2\text{O}_4$ 小颗粒单晶。取92.41g上述小颗粒单晶与80.26g Co_3O_4 混合,置于马弗炉中在1000℃空气气氛下烧结10h,由于尖晶石相间相似相容原理,高温下小颗粒单晶和 Co_3O_4 颗粒间会发生融合,形成大颗粒单晶 $\text{Li}_{0.2}[\text{Co}_{0.96}\text{Zn}_{0.01}\text{Nb}_{0.03}]_2\text{O}_4$ 。取91.19g上述大颗粒单晶 $\text{Li}_{0.2}[\text{Co}_{0.96}\text{Zn}_{0.01}\text{Nb}_{0.03}]_2\text{O}_4$ 与33.26g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Zn}-\text{Nb}=0.9$) 均匀混合,置于马弗炉中在950℃空气气氛下烧结10h,最终合成锌铌共掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.96}\text{Zn}_{0.01}\text{Nb}_{0.03}]\text{O}_2$ 。获得的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.96}\text{Zn}_{0.01}\text{Nb}_{0.03}]\text{O}_2$ 粒径大小较为均匀,分散性好。激光粒度测试显示该正极材料的平均颗粒尺寸为28 μm 。

[0059] 实施例6

[0060] 称取91.15g实施例1制备的前驱体 $[\text{Co}_{0.94}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}](\text{OH})_2$ 与18.48g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}-\text{Mg}=0.5$) 均匀混合,置于马弗炉中在1050℃空气气氛下烧结6h,得到尖晶石相 $\text{Li}[\text{Co}_{0.94}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_2$ 小颗粒单晶。取92.34g上述小颗粒单晶与80.26g Co_3O_4 混合,置于马弗炉中在1100℃空气气氛下烧结6h,由于尖晶石相间相似相容原理,高温下小颗粒单晶和 Co_3O_4 颗粒间会发生融合,形成大颗粒单晶 $\text{Li}_{0.5}[\text{Co}_{0.97}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]_2\text{O}_4$ 。取91.12g上述大颗粒单晶 $\text{Li}_{0.5}[\text{Co}_{0.97}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]_2\text{O}_4$ 与27.71g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}-\text{Mg}=0.75$) 均匀混合,置于马弗炉中在950℃空气气氛下烧结6h,最终合成钛镁铝共掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.97}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$,获得的镁铝共掺杂的大颗粒单晶 $\text{Li}[\text{Co}_{0.97}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 颗粒粒径大小较为均匀,分散性好。激光粒度测试显示该正极材料的平均颗粒尺寸为25 μm 。

[0061] 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。

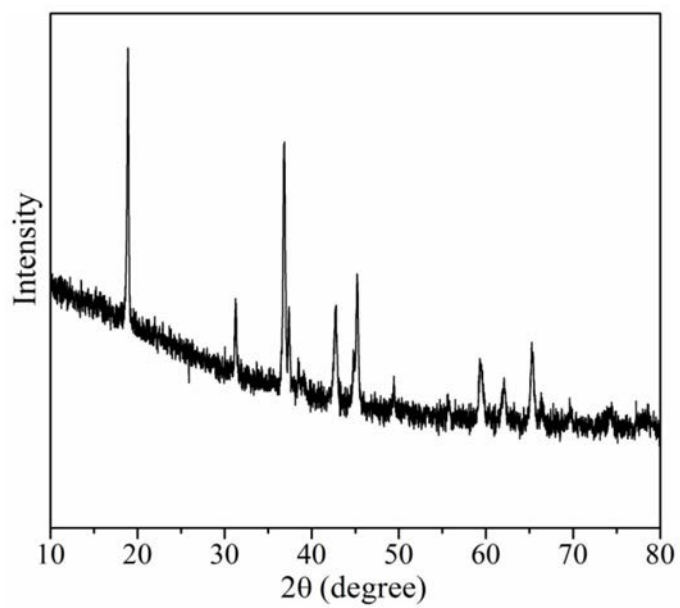


图1

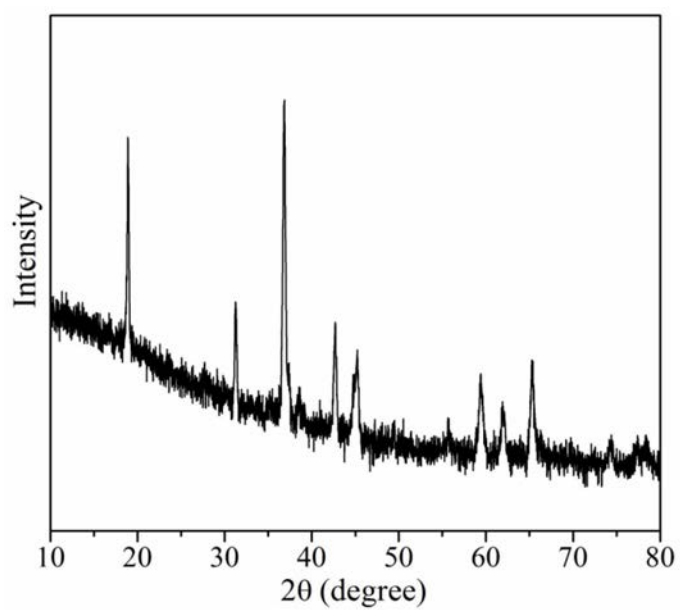


图2

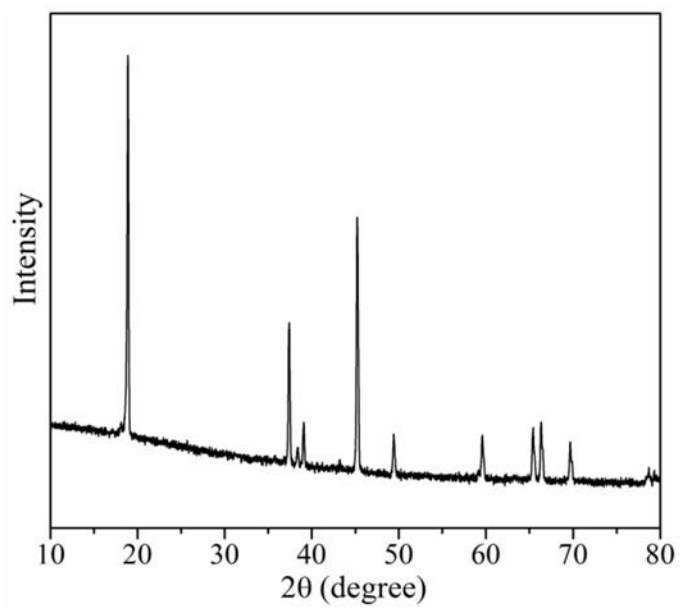


图3

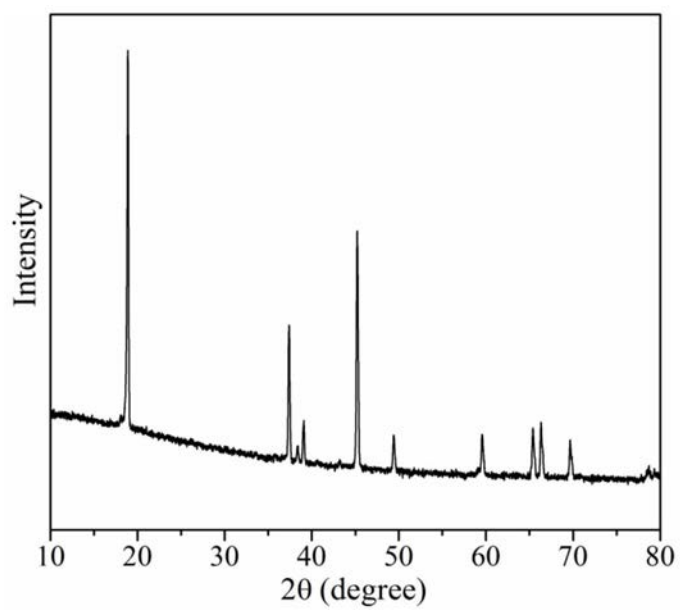


图4

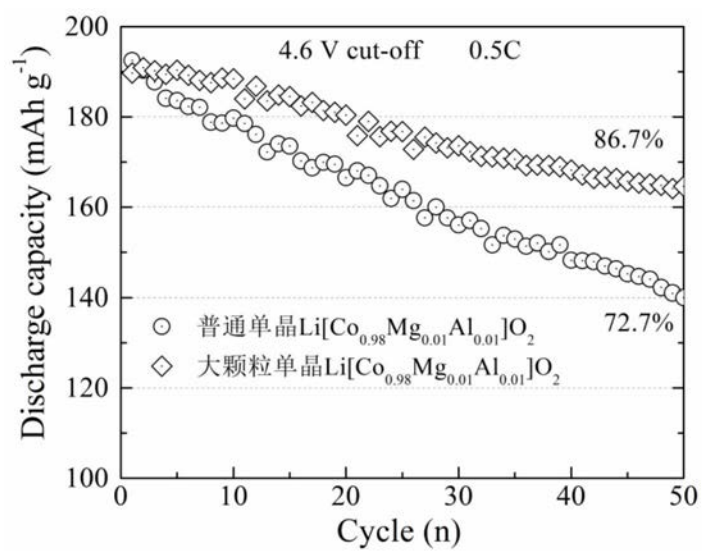


图5