



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115020698 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 06

(21) 申请号 202210897264.6

(22) 申请日 2022.07.28

(71) 申请人 广东邦普循环科技有限公司

地址 528000 广东省佛山市三水区乐平镇  
智信大道6号(住所申报)

申请人 湖南邦普循环科技有限公司

(72) 发明人 李爱霞 余海军 谢英豪 李长东

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务  
所(特殊普通合伙) 11463

专利代理师 颜欢

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01G 51/00 (2006.01)

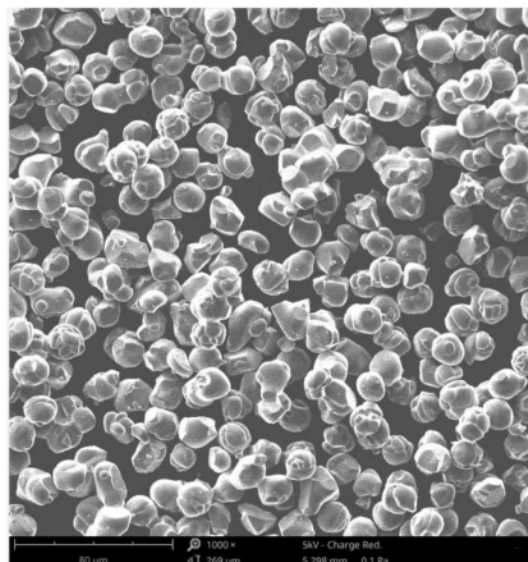
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

### (54) 发明名称

一种改性钴酸锂正极材料及其制备方法与  
锂离子电池

### (57) 摘要

本发明公开了一种改性钴酸锂正极材料及其制备方法与锂离子电池,属于电池技术领域。该改性钴酸锂正极材料中掺杂有钨和铟;钨的掺杂浓度由改性钴酸锂正极材料的内部至外部逐渐递减,铟的掺杂浓度由改性钴酸锂正极材料的内部至外部逐渐递增。该改性钴酸锂正极材料具有良好结构稳定性和循环性能。其对应的制备方法简单,易操作,适于工业化制备。将上述改性钴酸锂正极材料制备锂离子电池,有利于提高锂离子电池的性能。



1. 一种改性钴酸锂正极材料,其特征在于,所述改性钴酸锂正极材料中掺杂有钨和铟;  
其中,所述钨的掺杂浓度由所述改性钴酸锂正极材料的内部至外部逐渐递减,所述铟的掺杂浓度由所述改性钴酸锂正极材料的内部至外部逐渐递增。

2. 如权利要求1所述的改性钴酸锂正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将前驱体与铟氧化物以及锂源混合烧结;

其中,所述前驱体为梯度掺杂有钨的四氧化三钴,且所述四氧化三钴内还具有梯度密度分布的原子空位以供铟元素在烧结过程中嵌入所述原子空位形成梯度掺杂;

所述钨的掺杂浓度由所述前驱体的内部至外部逐渐递减;所述原子空位的密度由所述前驱体的内部至外部逐渐递增;

优选地,所述前驱体、所述铟氧化物以及所述锂源按锂元素、铟元素、钴元素的摩尔比为1.0-1.3:0.3-0.5:1的比例混合;

优选地,所述前驱体、所述铟氧化物以及所述锂源先于500-800r/min的条件下预混5-8min,再于3500-4000r/min的条件下混合10-20min;

优选地,所述锂源包括碳酸锂、氢氧化锂或醋酸锂中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,烧结是于800-1000℃的条件下煅烧10-20h;

优选地,烧结过程是于含氧气氛中进行固相烧结。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述前驱体经以下方式制备得到:

将钴盐溶液、钨盐溶液和钼盐溶液进行共沉淀反应,得到掺杂有钨和钼的氢氧化钴;

将所述氢氧化钴进行煅烧,得到焙烧料;

将所述焙烧料于硫化钠溶液中进行浸泡处理以去除钼并对应形成原子空位,固液分离,将固相物干燥。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,共沉淀反应包括:将所述钴盐溶液、所述钨盐溶液、所述钼盐溶液与混合液以并流方式共同加入反应容器中反应,静置陈化;

其中,反应条件包括:pH值为10-11,温度为55-65℃,反应容器内氨浓度为5-10g/L;

优选地,所加料的钴、钨和钼的离子质量比为99.2-99.6:0.3-0.5:0.1-0.3;

优选地,所述钴盐溶液的浓度为1-2mol/L,所述钨盐溶液的浓度为0.1-0.5mol/L,所述钼盐溶液的浓度为0.1-0.5mol/L;

优选地,加料过程中,所述混合液与所述钴盐溶液的加料速度均为40-60L/h;所述钨盐溶液的加料速度在30L/h-5L/h范围内逐渐减小,所述钼盐溶液的加料速度在5L/h-20L/h范围内逐渐增加;

优选地,所述钴盐溶液经钴盐溶于水而得,所述钴盐包括硫酸钴、硝酸钴和氯化钴中的至少一种;

优选地,所述钨盐溶液经可溶性钨盐溶于水而得,所述可溶性钨盐包括钨酸钠;

优选地,所述钼盐溶液经可溶性钼盐溶于水而得,所述可溶性钼盐包括钼酸钾;

优选地,所述混合液为可溶性碱溶液和氨水的混合物;其中,所述可溶性碱包括氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;

优选地,所述可溶性碱溶液的浓度为3-5mol/L,所述可溶性碱溶液的溶剂为水;

优选地,所述可溶性碱溶液与所述氨水的体积比为4-8:1。

6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 静置陈化时间为1-2h;

优选地, 还包括对静置陈化后的物料进行固液分离, 洗涤固相物并干燥, 得到掺杂有钨和钼的氢氧化钴;

优选地, 制备掺杂有钨和钼的氢氧化钴过程中的干燥是于100-120℃的条件下进行4-6h。

7. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述氢氧化钴的煅烧是于500-750℃的条件下进行2-6h;

优选地, 所述氢氧化钴的煅烧于含氧气氛中进行。

8. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 浸泡工艺包括:

所述焙烧料与所述硫化钠溶液的固液比为1g:1-5mL; 所述硫化钠溶液的浓度为0.1-1mol/L;

浸泡温度为70-80℃, 浸泡时间为1-3h;

浸泡过程中, 所述焙烧料与所述硫化钠溶液的混合体系的pH值控制在7.5-8.0;

优选地, 用于调节所述混合体系pH值的pH调节剂包括氢氧化钠和/或硫酸氢钠。

9. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 浸泡分离得到的固相物于80-120℃的条件下干燥4-6h。

10. 一种锂离子电池, 其特征在于, 所述锂离子电池的制备原料包括权利要求1所述的改性钴酸锂正极材料。

## 一种改性钴酸锂正极材料及其制备方法与锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体而言,涉及一种改性钴酸锂正极材料及其制备方法与锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 正极材料是决定锂离子电池性能的重要因素之一,研究和开发更高性能的正极材料是目前提高和发展锂离子电池的有效途径和关键所在。现有应用于锂离子电池的正极材料主要有:层状结构的钴酸锂、镍酸锂和镍钴锰酸锂,以及橄榄石结构的磷酸铁锂等。其中,层状结构的钴酸锂凭借其电压高、放电平稳、生产工艺简单等优点占据着市场的重要地位。

[0003] 随着对钴酸锂研究的不断深入,钴酸锂的充电电压从4.2V逐步升高到4.45V,甚至更高电压,比容量已经达到180~185mAh/g。随着电子产品对锂离子电池的性能要求越来越严格,“轻薄化、耐用化”是一个发展趋势,这对锂离子电池的能量密度提出更高要求。目前主要通过提高充电电压来提高钴酸锂电池的能量密度,但是,提高充电电压,会造成钴酸锂中更多的锂离子从晶格中脱出,会引起结构的不稳定,从而造成钴酸锂的循环寿命缩短,安全性降低,影响高电压钴酸锂的实际应用。

[0004] 鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种改性钴酸锂正极材料以解决上述技术问题。

[0006] 本发明的目的之二在于提供一种上述改性钴酸锂正极材料的制备方法。

[0007] 本发明的目的之三在于提供一种制备原料包括上述改性钴酸锂正极材料的锂离子电池。

[0008] 本申请可这样实现:

[0009] 第一方面,本申请提供一种改性钴酸锂正极材料,该改性钴酸锂正极材料中掺杂有钨和铒;

[0010] 其中,钨的掺杂浓度由改性钴酸锂正极材料的内部至外部逐渐递减,铒的掺杂浓度由改性钴酸锂正极材料的内部至外部逐渐递增。

[0011] 第二方面,本申请提供如前述实施方式的改性钴酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 将前驱体与铒氧化物以及锂源混合烧结;

[0013] 其中,前驱体为梯度掺杂有钨的四氧化三钴,且四氧化三钴内还具有梯度密度分布的原子空位以供铒元素在烧结过程中嵌入原子空位形成梯度掺杂;

[0014] 钨的掺杂浓度由前驱体的内部至外部逐渐递减;原子空位的密度由前驱体的内部至外部逐渐递增。

[0015] 在可选的实施方式中,前驱体、铒氧化物以及锂源按锂元素、铒元素、钴元素的摩尔比为1.0-1.3:0.3-0.5:1的比例混合。

- [0016] 在可选的实施方式中,前驱体、钨氧化物以及锂源先于500-800r/min的条件下预混5-8min,再于3500-4000r/min的条件下混合10-20min。
- [0017] 在可选的实施方式中,锂源包括碳酸锂、氢氧化锂或醋酸锂中的至少一种。
- [0018] 在可选的实施方式中,烧结是于800-1000℃的条件下煅烧10-20h。
- [0019] 在可选的实施方式中,烧结过程是于含氧气氛中进行固相烧结。
- [0020] 在可选的实施方式中,前驱体经以下方式制备得到:
- [0021] 将钴盐溶液、钨盐溶液和钼盐溶液进行共沉淀反应,得到掺杂有钨和钼的氢氧化钴;
- [0022] 将氢氧化钴进行煅烧,得到焙烧料;
- [0023] 将焙烧料于硫化钠溶液中进行浸泡处理以去除钼并对应形成原子空位,固液分离,将固相物干燥。
- [0024] 在可选的实施方式中,共沉淀反应包括:将钴盐溶液、钨盐溶液、钼盐溶液与混合液以并流方式共同加入反应容器中反应,静置陈化;
- [0025] 其中,反应条件包括:pH值为10-11,温度为55-65℃,反应容器内氨浓度为5-10g/L。
- [0026] 在可选的实施方式中,所加料的钴、钨和钼的离子质量比为99.2-99.6:0.3-0.5:0.1-0.3。
- [0027] 在可选的实施方式中,钴盐溶液的浓度为1-2mol/L,钨盐溶液的浓度为0.1-0.5mol/L,钼盐溶液的浓度为0.1-0.5mol/L。
- [0028] 在可选的实施方式中,加料过程中,混合液与钴盐溶液的加料速度均为40-60L/h;钨盐溶液的加料速度在30L/h-5L/h范围内逐渐减小,钼盐溶液的加料速度在5L/h-20L/h范围内逐渐增加。
- [0029] 在可选的实施方式中,钴盐溶液经钴盐溶于水而得,钴盐包括硫酸钴、硝酸钴和氯化钴中的至少一种。
- [0030] 在可选的实施方式中,钨盐溶液经可溶性钨盐溶于水而得,可溶性钨盐包括钨酸钠。
- [0031] 在可选的实施方式中,钼盐溶液经可溶性钼盐溶于水而得,可溶性钼盐包括钼酸钾。
- [0032] 在可选的实施方式中,混合液为可溶性碱溶液和氨水的混合物;其中,可溶性碱包括氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种。
- [0033] 在可选的实施方式中,可溶性碱溶液的浓度为3-5mol/L,可溶性碱溶液的溶剂为水。
- [0034] 在可选的实施方式中,可溶性碱溶液与氨水的体积比为4-8:1。
- [0035] 在可选的实施方式中,静置陈化时间为1-2h。
- [0036] 在可选的实施方式中,还包括对静置陈化后的物料进行固液分离,洗涤固相物并干燥,得到掺杂有钨和钼的氢氧化钴。
- [0037] 在可选的实施方式中,制备掺杂有钨和钼的氢氧化钴过程中的干燥是于100-120℃的条件下进行4-6h。
- [0038] 在可选的实施方式中,氢氧化钴的煅烧是于500-750℃的条件下进行2-6h。

- [0039] 在可选的实施方式中,氢氧化钴的煅烧于含氧气氛中进行。
- [0040] 在可选的实施方式中,浸泡工艺包括:
- [0041] 焙烧料与硫化钠溶液的固液比为1g:1-5mL;硫化钠溶液的浓度为0.1-1mol/L;
- [0042] 浸泡温度为70-80℃,浸泡时间为1-3h;
- [0043] 浸泡过程中,焙烧料与硫化钠溶液的混合体系的pH值控制在7.5-8.0。
- [0044] 在可选的实施方式中,用于调节混合体系pH值的pH调节剂包括氢氧化钠和/或硫酸氢钠。
- [0045] 在可选的实施方式中,浸泡分离得到的固相物于80-120℃的条件下干燥4-6h。
- [0046] 第三方面,本申请提供一种锂离子电池,其制备原料包括前述实施方式的改性钴酸锂正极材料。
- [0047] 本申请的有益效果包括:
- [0048] 本申请在钴酸锂颗粒内部梯度掺杂钨和铪,其中,钨具有较大的原子半径,有利于稳定钴酸锂颗粒的内部结构,扩大离子通道;铪的掺杂可以增加 $\text{LiCoO}_2$ 的晶胞体积、促进 $\text{LiCoO}_2$ 结晶、改善锂离子的扩散条件,提高其放电容量的循环性能。由此得到的具有梯度掺杂钨和铪的改性钴酸锂正极材料能够同时具有良好的结构稳定性和循环性能。
- [0049] 上述改性钴酸锂正极材料对应的制备方法简单,易操作,适于工业化制备。将上述改性钴酸锂正极材料制备锂离子电池,有利于提高锂离子电池的循环性能。

## 附图说明

- [0050] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,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相关的附图。
- [0051] 图1为本申请实施例1所得的改性钴酸锂正极材料的SEM图。

## 具体实施方式

- [0052] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。
- [0053] 下面对本申请提供的改性钴酸锂正极材料及其制备方法与锂离子电池进行具体说明。
- [0054] 本申请提出一种改性钴酸锂正极材料,该改性钴酸锂正极材料中掺杂有钨和铪;
- [0055] 其中,钨的掺杂浓度由改性钴酸锂正极材料的内部至外部逐渐递减,铪的掺杂浓度由改性钴酸锂正极材料的内部至外部逐渐递增。
- [0056] 作为参考地,上述“逐渐递增”和“逐渐递减”可呈等梯度的变化规律,也可不呈等梯度的变化规律,还可一者呈等梯度的变化规律,另一者不呈等梯度的变化规律。
- [0057] 在优选的实施方式中,“逐渐递增”和“逐渐递减”呈等梯度的变化规律,以获得更佳掺杂效果,更利于维持良好的结构稳定性和循环性能。

[0058] 相应地,本申请还提供了上述改性钴酸锂正极材料的制备方法,包括以下步骤:将前驱体与钨氧化物以及锂源混合烧结。

[0059] 其中,前驱体为梯度掺杂有钨的四氧化三钴,且四氧化三钴内还具有梯度密度分布的原子空位以供钨元素在烧结过程中嵌入原子空位形成梯度掺杂。

[0060] 具体的,钨的掺杂浓度由前驱体的内部至外部逐渐递减;原子空位的密度由前驱体的内部至外部逐渐递增。也即,原子空位由上述掺杂的钨提供。

[0061] 作为参考地,上述前驱体可经以下方式制备得到:

[0062] 将钴盐溶液、钨盐溶液和钼盐溶液进行共沉淀反应,得到掺杂有钨和钼的氢氧化钴;将氢氧化钴进行煅烧,得到焙烧料;将焙烧料于硫化钠溶液中进行浸泡处理以去除钼并对应形成原子空位,固液分离,将固相物干燥。

[0063] 上述共沉淀反应包括:将钴盐溶液、钨盐溶液、钼盐溶液与混合液以并流方式共同(同时)加入反应容器(如反应釜)中反应,静置陈化。

[0064] 上述所加料的钴、钨和钼的离子质量比为99.2-99.6:0.3-0.5:0.1-0.3,如99.2:0.5:0.3、99.3:0.4:0.3、99.3:0.5:0.2、99.4:0.3:0.3、99.4:0.4:0.2、99.4:0.5:0.1、99.5:0.3:0.2、99.5:0.4:0.1或99.6:0.3:0.1等。

[0065] 上述钴盐溶液的浓度可以为1-2mol/L(如1mol/L、1.2mol/L、1.5mol/L、1.8mol/L或2mol/L等),钨盐溶液的浓度为0.1-0.5mol/L(如0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L或0.5mol/L等),钼盐溶液的浓度为0.1-0.5mol/L(如0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L或0.5mol/L等)。

[0066] 加料过程中,各料液均是同时加入,混合液与钴盐溶液的加料速度均为40-60L/h(如40L/h、45L/h、50L/h、55L/h或60L/h等)。钨盐溶液的加料速度在30L/h-5L/h范围内逐渐减小,钼盐溶液的加料速度在5L/h-20L/h范围内逐渐增加。优选的,各料液均为匀速加入。

[0067] 可理解的,在某些实施方式中,钨盐溶液以30L/h开始加料并以5L/h结束,钼盐溶液以5L/h开始加料并以20L/h结束。在其它实施方式中,钨盐溶液也可以30L/h-5L/h范围内的其它加料速度开始加料,相应的,钼盐溶液也可以5L/h-20L/h范围内的其它加料速度开始加料。

[0068] 作为参考地,本申请所用的钴盐溶液经钴盐溶于水而得,其中,钴盐包括硫酸钴、硝酸钴和氯化钴中的至少一种。

[0069] 钨盐溶液经可溶性钨盐溶于水而得,其中,可溶性钨盐包括钨酸钠。

[0070] 钼盐溶液经可溶性钼盐溶于水而得,其中,可溶性钼盐包括钼酸钾。

[0071] 混合液为可溶性碱和氨水的混合物;其中,可溶性碱包括氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种。

[0072] 上述氨水主要用作络合沉淀剂;可溶性碱溶液的浓度为3-5mol/L(如3mol/L、3.5mol/L、4mol/L、4.5mol/L或5mol/L等),其溶剂可以为水,可溶性碱溶液可用于调节pH。氨水与可溶性碱的体积比为1:4-8(如1:4、1:5、1:6、1:7或1:8等)。

[0073] 在此基础上,共沉淀反应的条件还包括:pH值为10-11(如10、10.2、10.5、10.8或11等),温度为55-65℃(如55℃、58℃、60℃、62℃或65℃等),反应容器内氨浓度为5-10g/L(如5g/L、6g/L、7g/L、8g/L、9g/L或10g/L等)。

[0074] 进一步地,各料液加入完成后,静置陈化1-2h。

[0075] 随后,对静置陈化后的物料进行固液分离(如过滤),洗涤(如水洗)固相物并干燥,得到掺杂有钨和钼的氢氧化钴。

[0076] 可参考地,上述干燥可采用烘干方式进行,具体可以于100-120℃(如100℃、105℃、110℃、115℃或120℃等)的条件下进行4-6h(如4h、4.5h、5h、5.5h或6h等)。

[0077] 进一步地,将干燥后所得的掺杂有钨和钼的氢氧化钴进行煅烧。

[0078] 可参考地,该煅烧过程可以于500-750℃(如500℃、550℃、600℃、650℃、700℃或750℃等)的条件下进行2-6h(如2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h或6h等)。同理地,该煅烧过程也于含氧气氛中进行。

[0079] 需说明的是,钴酸锂正极材料的性能很大程度上取决于前驱体的性能,本申请通过将钴盐溶液、钨盐溶液和钼盐溶液以并流加料方式进行共沉淀反应,并通过控制原料的加料速度,制备掺杂有钨和钼的氢氧化钴。而且,钨和钼在氢氧化钴中呈梯度掺杂,钨在氢氧化钴中的掺杂浓度呈从内到外依次逐渐递减,钼在氢氧化钴中的掺杂浓度呈从内到外逐渐递增。经煅烧后,钴以四氧化三钴的形式存在,而钼与钨则以三氧化物的形式掺杂在四氧化三钴内部。六价钼和六价钨可使氢氧化钴内部的氢氧根阴离子被取代,利用钨与钼较大的原子半径,稳定了其内部结构、扩大了离子通道。

[0080] 进一步地,焙烧料的浸泡工艺包括:

[0081] 焙烧料与硫化钠溶液的固液比为1g:1-5mL,如1g:1mL、1g:2mL、1g:3mL、1g:4mL或1g:5mL等,也可以为1g:1-5mL范围内的其它任意值。

[0082] 硫化钠溶液的浓度为0.1-1mol/L,如0.1mol/L、0.2mol/L、0.5mol/L、0.8mol/L或1mol/L等,也可以为0.1-1mol/L范围内的其它任意值。

[0083] 浸泡温度为70-80℃(如70℃、72℃、75℃、78℃或80℃等),浸泡时间为1-3h(如1h、1.5h、2h、2.5h或3h等)。

[0084] 浸泡过程中,焙烧料与硫化钠溶液的混合体系的pH值控制在7.5-8.0。

[0085] 可参考地,用于调节混合体系pH值的pH调节剂可包括氢氧化钠和/或硫酸氢钠。

[0086] 进一步地,将浸泡分离得到的固相物于80-120℃(如80℃、90℃、100℃、110℃或120℃等)的条件下干燥4-6h(如4h、4.5h、5h、5.5h或6h等)。

[0087] 承上,本申请通过将焙烧料经硫化钠浸泡,并控制pH,利用钨与钼在不同pH下与硫的结合能力不同的原理,选择性地除去原子半径较小的钼,保留半径较大的钨,从而得到梯度掺杂钨的四氧化三钴,不但稳定了材料的内部晶格,还为四氧化三钴提供了梯度密度分布的原子空位。相比于均匀掺杂,本发明在四氧化三钴中从内到外逐渐递增钼掺杂浓度的方式更容易在硫化钠浸泡处理中去除钼,形成更多的原子空位,为后续掺杂提供通道。

[0088] 本申请中,前驱体、钼氧化物以及锂源按锂元素、钼元素、钴元素的摩尔比为1.0-1.3:0.3-0.5:1的比例混合。

[0089] 例如,锂元素、钼元素、钴元素的摩尔比示例性的可以为1:0.3:1、1:0.35:1、1:0.4:1、1:1.45:1、1:0.5:1、1.1:0.3:1、1.1:0.35:1、1.1:0.4:1、1.1:1.45:1、1.1:0.5:1、1.2:0.3:1、1.2:0.35:1、1.2:0.4:1、1.2:1.45:1、1.2:0.5:1、1.3:0.3:1、1.3:0.35:1、1.3:0.4:1、1.3:1.45:1或1.3:0.5:1等,也可以为1.0-1.3:0.3-0.5:1范围内的任意比。

[0090] 示例性地,上述锂源可包括碳酸锂、氢氧化锂或醋酸锂中的至少一种。

[0091] 在一些实施方式中,前驱体、钼氧化物以及锂源可以先于500-800r/min(如500r/

min、600r/min、700r/min或800r/min等)的条件下预混5-8min(如5min、6min、7min或8min等),再于3500-4000r/min(如3500r/min、3600r/min、3700r/min、3800r/min、3900r/min或4000r/min等)的条件下混合10-20min(如10min、12min、15min、18min或20min等)。

[0092] 烧结可以于800-1000℃(如800℃、850℃、900℃、950℃或1000℃等)的条件下煅烧10-20h(如10h、12h、15h、18h或20h等)。

[0093] 上述烧结过程是于含氧气氛(如氧气或空气)中进行固相烧结。

[0094] 需强调的是,寻找铈的可溶性盐非常的困难,现有常规的掺杂方法如共沉淀法和水热法无法用于铈的掺杂;而固相掺杂也仅能实现表面掺杂,无法将铈掺到正极材料颗粒内部。

[0095] 本申请创造性地通过在四氧化三钴中形成从内到外逐渐递增的密度分布原子空位,使得在制备钴酸锂的固相烧结过程中铈嵌入原子空位中形成梯度掺杂,实现了铈在钴酸锂颗粒内部的掺杂,填补了原子空位,提高了钴酸锂的结构稳定性。并且,通过铈的掺杂,还可增加 $\text{LiCoO}_2$ 的晶胞体积、促进 $\text{LiCoO}_2$ 结晶、改善锂离子的扩散条件,提高其放电容量的循环性能。

[0096] 此外,本申请还提供了一种锂离子电池,其制备原料包括上述改性钴酸锂正极材料。相应的,制备得到的锂离子电池也能够具有良好的稳定性和循环性能。

[0097] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0098] 实施例1

[0099] 本实施例提供了一种改性钴酸锂正极材料,其制备方法包括如下步骤:

[0100] (1)将钨酸钠和钼酸钾分别溶解于去离子水中,得到浓度为0.3mol/L的钨盐溶液和浓度为0.3mol/L的钼盐溶液;

[0101] (2)将硫酸钴溶解于去离子水中,得到浓度为1.5mol/L钴盐溶液;

[0102] (3)将氢氧化钠溶液(浓度为4mol/L)和氨水按体积比6:1加入去离子水中,得到混合液;

[0103] (4)将混合液和钴盐溶液匀速泵入反应釜中(加料速度为50L/h),同时将钨盐溶液和钼盐溶液泵入反应釜进行反应(反应的pH为10-11,反应温度为60℃,反应釜内的氨浓度为7.5g/L),并控制钨盐溶液的流速逐渐减小(加料速度由30L/h降低至5L/h),钼盐溶液的流速逐渐增大(加料速度由5L/h增加至20L/h);加料的离子质量比为钴:钨:钼=99.2:0.5:0.3;

[0104] (5)钴盐溶液、钨盐溶液和钼盐溶液同步加入完成后,静置陈化1.5h,将沉淀物过滤,洗涤(水洗),烘干(110℃干燥5h),得到沉淀物;

[0105] (6)将沉淀物在含氧气氛下焙烧,得到焙烧料;焙烧的温度为500℃,焙烧的时间为6h;含氧气氛为空气或氧气;

[0106] (7)将焙烧料放入硫化钠溶液中浸泡,并控制溶液的pH为7.5-8.0,固液分离,洗涤(水洗),干燥(100℃干燥3h),得到前驱体;焙烧料与硫化钠溶液的固液比为1g:5mL,硫化钠溶液的浓度为0.5mol/L,浸泡的温度为80℃,浸泡的时间为1h;调节溶液pH采用氢氧化钠。

[0107] (8)采用高速混合熔融法,将前驱体、铈氧化物( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )和锂源(碳酸锂)按锂元素、铈元素、钴元素的摩尔比为1.2:0.4:1进行混合,随后在含氧气氛下进行烧结,得到改性钴酸锂正极材料。

[0108] 高速混合的条件为：置于高速混合器中，先于600r/min预混6min，再于3800r/min混合15min；烧结于900℃温度下煅烧15h。

[0109] 该方案制得的改性钴酸锂正极材料的SEM图如图1所示。

[0110] 实施例2

[0111] 本实施例与实施例1的区别仅在于：步骤(4)中，钴：钨：钼=99.4:0.4:0.2。

[0112] 实施例3

[0113] 本实施例与实施例1的区别仅在于：步骤(4)中，钴：钨：钼=99.6:0.3:0.1。

[0114] 对比例1

[0115] 本对比例与实施例1的区别仅在于：未进行钨、钼和铟的掺杂处理。

[0116] 对比例2

[0117] 本对比例与实施例1的区别仅在于：未进行铟的掺杂处理。

[0118] 对比例3

[0119] 本对比例与实施例1的区别仅在于：未进行钨、钼的掺杂处理，并将直接将铟氧化物与钴酸锂前驱体固相混合烧结。

[0120] 实验例

[0121] 以实施例1-3以及对比例1-3得到的钴酸锂材料为例，分别按相同的方法制备成纽扣电池。

[0122] 具体的，制备方法参照如下：以乙炔黑为导电剂，PVDF为粘结剂，按质量比为92:4:4的比例称取活性材料（钴酸锂材料）、导电剂和粘结剂，并加入一定量的有机溶剂NMP，搅拌后涂覆于铝箔上制成正极片，负极采用金属锂片，在充满氩气的手套箱内制成CR2430型纽扣电池。

[0123] 在CT2001A型蓝电测试系统进行电性能测试。测试条件为：3.0-4.48V，在0.1C下测试温度为25±1℃。

[0124] 其测试结果如表1所示。

[0125] 表1测试结果

[0126]

|      | 0.1C/4.48V放电容量mAh/g | 0.1C/4.48V循环600次容量保持率 |
|------|---------------------|-----------------------|
| 实施例1 | 220.3               | 85.4%                 |
| 实施例2 | 224.1               | 88.6%                 |
| 实施例3 | 221.6               | 83.9%                 |
| 对比例1 | 186.9               | 76.0%                 |
| 对比例2 | 198.5%              | 74.5%                 |
| 对比例3 | 180.3%              | 76.2%                 |

[0127] 由表1可以看出：相比于对比例1未进行改性处理的钴酸锂，本申请得到的改性钴酸锂具有较高的放电容量和循环性能。

[0128] 对比例2未进行铟的掺杂处理，其放电容量较对比例1有所提升，这可能是因为其去除钼后形成的原子空位可容纳更多的锂，但对比例1的循环性能并未得到有效提升，反而更差，这可能是因为原子空位导致钴酸锂的结构稳定性变差。

[0129] 对比例3未进行钨和钼的掺杂，而是直接将铟氧化物与钴酸锂前驱体固相混合烧结，导致钴酸锂的放电容量和循环性能较实施例1均明显下降，说明这种方法无法实现有效

改性,反而会影响钴酸锂的性能。

[0130] 通过比较实施例1-3可以看出,实施例2提供的钴酸锂的放电容量和循环性能最佳,说明按钴:钨:钼=99.4:0.4:0.2的比例进行制备更有利于提高钴酸锂的放电容量和循环性能。

[0131] 综上,本申请提供的方案能够在制备钴酸锂的固相烧结过程中实现钨在钴酸锂颗粒内部的掺杂,提高了钴酸锂的结构稳定性。通过梯度掺杂钨和钼,有效改善了钴酸锂正极材料的结构稳定性和循环性能。

[0132] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

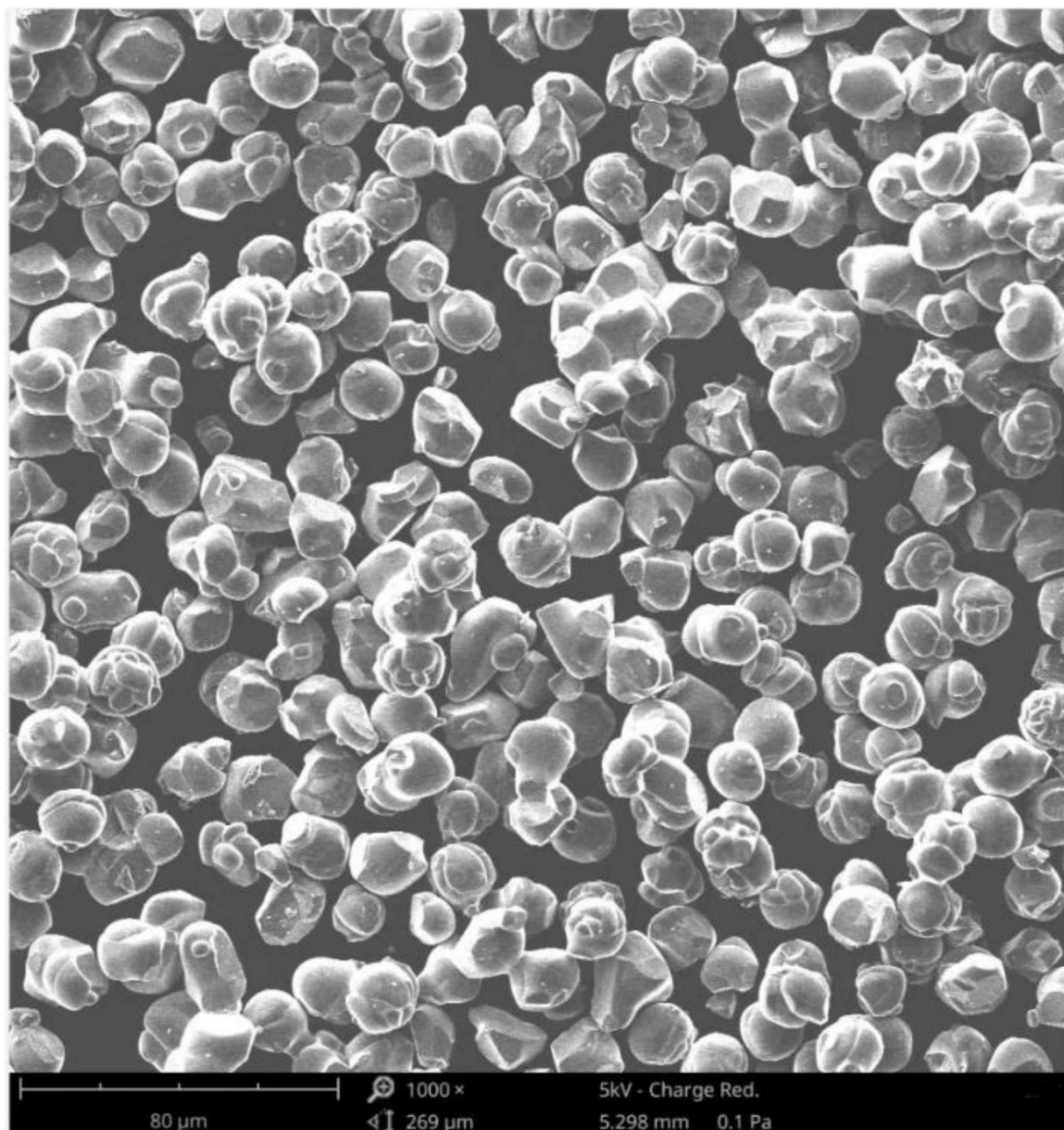


图1