



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115241449 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 25

(21) 申请号 202211166185.4

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.09.23

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 浙江巴莫科技有限责任公司

地址 324000 浙江省衢州市甘新路18号41幢1号

申请人 天津巴莫科技有限责任公司

(72) 发明人 王丽银 刘栋 宋丰 程军

卢吉玲 朱振虎 王欣全 封锡胜

吴孟涛 陈要忠

(74) 专利代理机构 北京信远达知识产权代理有

限公司 11304

专利代理师 张玉巾

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

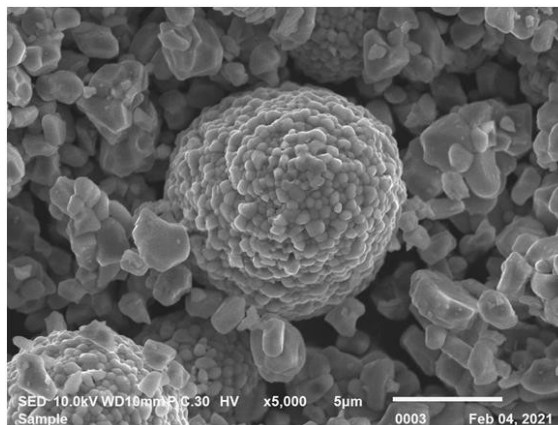
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种复合正极材料、其制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种复合正极材料,包括正极材料和包覆于所述正极材料表面的包覆层;所述正极材料由大颗粒形貌的第一层状氧化物和小颗粒形貌的第二层状氧化物组成,所述第一层状氧化物的颗粒形貌为二次颗粒,所述第二层状氧化物的颗粒形貌为单晶颗粒;所述包覆层由快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种和含钴化合物制备得到。本申请还提供了复合正极材料的制备方法和应用。本发明提供的复合正极材料在明显提高了材料倍率性能的同时,兼顾了压实密度,为材料兼具高功率密度及高能量密度打下坚实基础。



1. 一种复合正极材料,包括正极材料和包覆于所述正极材料表面的包覆层;所述正极材料由大颗粒形貌的第一层状氧化物和小颗粒形貌的第二层状氧化物组成,所述第一层氧化物的颗粒形貌为二次颗粒,所述第二层氧化物的颗粒形貌为单晶颗粒;所述包覆层由快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种和含钴化合物制备得到。

2. 根据权利要求1所述的复合正极材料,其特征在于,所述复合正极材料的粒度为双峰分布,D50为5~15 μm ,粒度分布范围(D90-D10)/D50为0.5~1.5。

3. 根据权利要求1所述的复合正极材料,其特征在于,所述第一层氧化物的粒度D50为7~14 μm ,粒度分布范围(D90-D10)/D50为0.98~1.8;所述第二层氧化物的粒度D50为2~6 μm ,粒度分布范围(D90-D10)/D50为0.5~0.8。

4. 根据权利要求1所述的复合正极材料,其特征在于,所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物的质量比为(1.5~20):1。

5. 根据权利要求1所述的复合正极材料,其特征在于,所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物的分子式独立的如式(I)所示:



其中,M'为Mg或Mg与Ti、Zr、Ge、Nb、Sn中的一种或多种的组合,M''为Al或Al和第II主族、过渡元素中除Li、Co、M'、Al以外的任一金属元素或多种的组合;

所述a、b、c、d满足 $0.97 \leq a < 1.02$, $0.8 \leq b < 1.02$, $0.002 \leq c \leq 0.05$, $0 < d \leq 0.05$ 。

6. 根据权利要求1所述的复合正极材料,其特征在于,所述含钴化合物选自氢氧化亚钴、草酸钴、碳酸钴和氧化亚钴中的一种或多种;

所述快离子导体选自 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2TiO_3 、 LiAlO_2 、 LiTaO_3 、 LiMoO_3 、 Li_2RuO_3 和 Li_2WO_4 中的一种或多种;

所述钙钛矿型化合物选自 BaTiO_3 、 SrTiO_3 和 CaTiO_3 中的一种或多种。

7. 根据权利要求1或6所述的复合正极材料,其特征在于,所述含钴化合物中Co元素含量为所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物中Co元素含量总和的0~3wt%且不包括0;

所述快离子导体或钙钛矿型化合物的质量为所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物质量总和的0~5wt%且不包括0。

8. 权利要求1~7任一项所述的复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

将快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种、含钴化合物、水混合,得到浆料;

将第一层状氧化物、第二层状氧化物和所述浆料混合,干燥,得到混合物;

将所述混合物焙烧后依次进行粉碎、过筛和除磁,得到复合正极材料。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述焙烧的升温速率为1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度为500~1000 $^{\circ}\text{C}$,时间为5~20h。

10. 权利要求1~7任一项所述的复合正极材料或权利要求8~9任一项所述的制备方法所制备的复合正极材料在锂离子电池中的应用。

一种复合正极材料、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种复合正极材料、其制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 目前,随着市场对用于3C消费电子领域的锂电池的综合性能的要求逐渐增高,同时兼具高倍率和高能量密度的锂电池产品越来越受到市场青睐。单纯实现锂离子电池的高倍率性能并不困难,困难在于如何实现倍率性能与能量密度的兼顾;因为一般来说倍率性能和能量密度是相互矛盾的两个性能。

[0003] 同时实现锂电池的高倍率及高能量密度性能,从当前工业界的锂电池制造工艺和选材上来说,对锂电池正极材料的改善是关键。由于原材料中Co价格的不断上扬以及产业链上从终端发起的大幅降本需求,对正极材料的选择由于三元材料尤其是高镍材料更高的离子和电子电导率,在小范围电池制造商和应用场景上市场已经开始由传统的钴酸锂正极到钴酸锂+三元混合正极甚至直接采用三元正极的转变。

[0004] 比如,格林美(CN107732230A)通过共沉淀法,将镍钴锰三元正极的前驱体沉积到多孔钴酸锂材料的空隙中,经烧结后制得了以钴酸锂为主体的钴酸锂+镍钴锰三元混合正极材料;该正极材料相比于纯钴酸锂,在2.75-4.50V的电压范围下,以0.5C电流密度充放,其倍率性能有显著提升。宁德新能源科技(CN106299352B)通过在三元材料的前驱体中添加磷源形成不含锂的磷酸盐化合物,经烧结后制得的三元正极材料具有良好的倍率性能。

[0005] 如前文所述,锂电池正极材料的倍率性能与能量密度往往不能兼顾,这是由于高倍率正极材料往往以具有团聚体/单晶形貌、小粒度作为设计基础。当提高正极材料的倍率性能以具备快速充放电的能力时,正极材料的一次颗粒和二次颗粒势必需要减小,颗粒形貌势必需要保持团聚体状态;这样的形貌和粒度设计带来的直接结果就是压实密度的降低和高压实密度下颗粒的破碎,最终严重影响材料循环、产气、存储等性能。因此,正极材料同时兼顾倍率性能和压实密度具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题在于提供一种高压实和优异倍率性能的复合正极材料。

[0007] 有鉴于此,本申请提供了一种复合正极材料,包括正极材料和包覆于所述正极材料表面的包覆层;所述正极材料由大颗粒形貌的第一层状氧化物和小颗粒形貌的第二层状氧化物组成,所述第一层状氧化物的颗粒形貌为二次颗粒,所述第二层状氧化物的颗粒形貌为单晶颗粒;所述包覆层由快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种和含钴化合物制备得到。

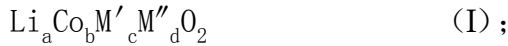
[0008] 优选的,所述复合正极材料的粒度为双峰分布,D50为5~15 μm ,粒度分布范围(D90-D10)/D50为0.5~1.5。

[0009] 优选的,所述第一层状氧化物的粒度D50为7~14 μm ,粒度分布范围(D90-D10)/D50

为0.98~1.8;所述第二层状氧化物的粒度D50为2~6 μm ,粒度分布范围(D90-D10)/D50为0.5~0.8。

[0010] 优选的,所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物的质量比为(1.5~20):1。

[0011] 优选的,所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物的分子式独立的如式(I)所示:



其中,M'为Mg或Mg与Ti、Zr、Ge、Nb、Sn中的一种或多种的组合,M''为Al或Al和第II主族、过渡元素中除Li、Co、M'、Al以外的任一金属元素或多种的组合;

所述a、b、c、d满足 $0.97 \leq a < 1.02$, $0.8 \leq b < 1.02$, $0.002 \leq c \leq 0.05$, $0 < d \leq 0.05$ 。

[0012] 优选的,所述含钴化合物选自氢氧化亚钴、草酸钴、碳酸钴和氧化亚钴中的一种或多种;

所述快离子导体选自 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2TiO_3 、 LiAlO_2 、 LiTaO_3 、 LiMoO_3 、 Li_2RuO_3 和 Li_2WO_4 中的一种或多种;

所述钙钛矿型化合物选自 BaTiO_3 、 SrTiO_3 和 CaTiO_3 中的一种或多种。

[0013] 优选的,所述含钴化合物中Co元素含量为所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物中Co元素含量总和的0~3wt%且不包括0;

所述快离子导体或钙钛矿型化合物的质量为所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物质量总和的0~5wt%且不包括0。

[0014] 本申请还提供了所述的复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

将快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种、含钴化合物、水混合,得到浆料;

将第一层状氧化物、第二层状氧化物和所述浆料混合,干燥,得到混合物;

将所述混合物焙烧后依次进行粉碎、过筛和除磁,得到复合正极材料。

[0015] 优选的,所述焙烧的升温速率为1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度为500~1000 $^{\circ}\text{C}$,时间为5~20h。

[0016] 本申请还提供了所述的复合正极材料或所述的制备方法所制备的复合正极材料在锂离子电池中的应用。

[0017] 本申请提供了一种复合正极材料,其包括正极材料和包覆于所述正极材料表面的包覆层;所述正极材料由大颗粒形貌的第一层状氧化物和小颗粒形貌的第二层状氧化物组成,所述第一层状氧化物的颗粒形貌为二次颗粒,所述第二层状氧化物的颗粒形貌为单晶颗粒;所述包覆层由快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种和含钴化合物制备得到。

[0018] 本申请提供的复合正极材料由具有核壳结构层状氧化物和包覆层组成,且层状氧化物采用了不同颗粒尺寸的两种层状氧化物,从而使得到的复合正极材料可以同时兼顾压实密度和倍率性能;通过对两种层状氧化物的包覆物进行选择,可以显著提升层状氧化物-电解液界面的电荷转移以及增加正极材料-电池集流体之间的电子渗流路径,最终贡献于材料的倍率性能。进一步的,本申请通过对两种层状氧化物的粒度、形貌、粒度分布进行控制,使得正极材料的压实密度进一步提高,使复合正极材料得以实现高能量密度。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例1所述的层状氧化物大、小一次颗粒的SEM图;

图2为本发明实施例2所述的正极材料的粒度及粒度分布图。

具体实施方式

[0020] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0021] 针对现有技术中正极材料的缺陷,本申请提供了一种高压实的复合正极材料,不同于传统倍率型锂电池正极材料及其制备,本发明从元素组分、粒度、形貌几个层面同时对材料的倍率进行提升;同时通过对层状化合物一次颗粒及最终制成的正极材料的粒度及粒度分布、形貌以及元素组分进行控制,使正极材料的压实密度大幅提高,使正极材料得以实现高能量密度;其在明显提高了材料倍率性能的同时,兼顾了压实密度,为材料取得高能量密度打下坚实基础。具体的,本发明实施例公开了一种复合正极材料,包括正极材料和包覆于所述正极材料表面的包覆层;所述正极材料由大颗粒形貌的第一层状氧化物和小颗粒形貌的第二层状氧化物组成,所述第一层状氧化物的颗粒形貌为二次颗粒,所述第二层状氧化物的颗粒形貌为单晶颗粒;所述包覆层由快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种和含钴化合物制备得到。

[0022] 本申请提供的复合正极材料是具有核壳结构的,其中的核为正极材料,壳为快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种和含钴化合物制备得到。具体的,所述正极材料是两种不同形貌、不同粒度和不同粒度分布的第一层状氧化物和第二层状氧化物;其中第一层状氧化物为具有较小粒度的一次颗粒组成的具有较大粒度的二次颗粒,其形貌为球形或类球形,粒度D50为7~14 μm ,粒度分布范围(D90-D10)/D50为0.98~1.8;而第二层状氧化物为单晶形貌,其粒度D50为2~6 μm ,粒度分布范围(D90-D10)/D50为0.5~0.8。在本申请中,所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物的质量比为(1.5~20):1;更具体的,所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物的质量比为(3~14):1。

[0023] 所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物根据其形貌的不同分别为本领域熟知的层状氧化物,对其来源本申请没有特别的限制,可以为市售产品,也可以按照本领域技术人员熟知的方法制备得到。更具体的,所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物的分子式独立的如式(I)所示:



其中,M'为Mg或Mg与Ti、Zr、Ge、Nb、Sn中的一种或多种的组合,M''为Al或Al和第II主族、过渡元素中除Li、Co、M'、Al以外的任一金属元素或多种的组合;

所述a、b、c、d满足 $0.97 \leq a < 1.02$, $0.8 \leq b < 1.02$, $0.002 \leq c \leq 0.05$, $0 < d \leq 0.05$ 。

[0024] 在本申请提供的复合正极材料中,所述第一层状氧化物和第二层状氧化物的分子式可以相同,也可以不同,对此本申请没有特别的限制。示例的,本申请中,所述第一层状氧化物可以选自Mg、Al和Ni共同掺杂的 LiCoO_2 、Mg、Al共同掺杂的 LiCoO_2 或Mg、Al、Ti共同掺杂的 LiCoO_2 。

[0025] 对于本申请的包覆层,除可以显著提升层状氧化物-电解液界面的电荷转移外,还可以增加正极材料-电池集流体之间的电子渗流路径,最终大幅改善材料的倍率性能。所述包覆层由含钴化合物与快离子导体和钙钛矿型化合物中的任意一种制备得到。具体的,所述含钴化合物选自氢氧化亚钴、草酸钴、碳酸钴和氧化亚钴中的一种或多种,更具体地,所述含钴化合物为氢氧化亚钴;所述快离子导体选自 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2TiO_3 、 LiAlO_2 、

LiTaO₃、LiMoO₃、Li₂RuO₃和Li₂WO₄中的一种或多种；所述钙钛矿型化合物选自BaTiO₃、SrTiO₃和CaTiO₃中的一种或多种。在本申请中，所述快离子导体选自LiNbO₃、LiAlO₂或Li₄Ti₅O₁₂；所述钙钛矿型化合物选自BaTiO₃。

[0026] 所述含钴化合物中Co元素含量为所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物中Co元素含量总和的0~3wt%且不包括0；所述快离子导体或钙钛矿型化合物的质量为所述第一层状氧化物和所述第二层状氧化物质量总和的0~5wt%且不包括0。

[0027] 本申请所述复合正极材料的粒度为双峰分布，D50为5~15μm，粒度分布范围(D90-D10)/D50为0.5~1.5。

[0028] 进一步的，本申请还提供了所述的复合正极材料的制备方法，包括以下步骤：

将快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种、含钴化合物、水混合，得到浆料；

将第一层状氧化物、第二层状氧化物和所述浆料混合，干燥，得到混合物；

将所述混合物焙烧后依次进行粉碎、过筛和除磁，得到复合正极材料。

[0029] 在上述复合材料制备过程中，首先将快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种和含钴化合物与水混合，得到浆料；上述混合可在纳米级研磨设备中进行，以使上述原料充分混合，粒度更均匀。

[0030] 本申请再将第一层状氧化物、第二层状氧化物和水混合，干燥，得到混合物；在此过程中，所述第一层状氧化物、所述第二层状氧化物和水的混合优选在反应釜中进行；在上述原料混合均匀后则将上述浆料加入反应釜中搅拌反应，干燥后得到混合物。所述浆料的加入速度为1~10mL/min，具体的，所述浆料的加入速度为3~8mL/min。

[0031] 按照本发明，最后将混合物进行焙烧，再依次经过破碎、过筛、除磁，得到复合正极材料。所述焙烧的升温速率为1~10°C/min，温度为500~1000°C，时间为5~20h，具体的，所述焙烧的升温速率为2~7°C/min，温度为600~900°C，时间为8~15h。

[0032] 在本申请中，所述快离子导体和钙钛矿型化合物中的一种和含钴化合物具体是指快离子导体和含钴化合物的组合或钙钛矿型化合物和含钴化合物的组合。

[0033] 本申请还提供了所述的复合正极材料在锂离子电池中的应用。

[0034] 为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明提供的复合正极材料、其制备方法及其应用进行详细说明，本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0035] 实施例1

一种高压实的快充正极材料，由如下步骤的方法制备得到：

(1) 取具有分子式LiCo_{0.995}Mg_{0.005}Al_{0.01}O₂的第一层状氧化物大颗粒、具有分子式LiCo_{0.995}Mg_{0.005}Al_{0.01}O₂的第二层状氧化物小颗粒按照3:2比例混合1.6kg(该层状氧化物大颗粒的一次颗粒形貌为团聚状，粒度为2μm，粒度分布1.05，组成一次颗粒的亚微米颗粒粒度为350nm)；LiCoO₂层状氧化物大颗粒、小颗粒的照片如图1所示；

(2) 取质量比为1wt%的氢氧化亚钴Co(OH)₂和Li₄Ti₅O₁₂的混合物8.73g和去离子水在纳米级研磨设备中进行研磨，研磨后得到浆料；

(3) 将第一层状氧化物大颗粒、第二层状氧化物小颗粒和去离子水分散均匀后加入反应釜中，再将浆料通过控速设备以8mL/min的速度加入反应釜中搅拌反应后得到混合物A；

(4) 将混合物A干燥后得到混合物B；

(5)将混合物B进行焙烧,焙烧的升温速率为3°C/min,温度800°C,时间10h,将焙烧后产物经粉碎、过筛、除磁后即得所述的高压实的快充正极材料。

[0036] 实施例2

一种高压实的快充正极材料,由如下步骤的方法制备得到:

(1)取具有分子式 $\text{LiCo}_{0.993}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{Ni}_{0.002}\text{O}_2$ 的第一层状氧化物大颗粒、具有分子式 $\text{LiCo}_{0.993}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{Ni}_{0.002}\text{O}_2$ 的第二层状氧化物小颗粒按照质量比3:1混合3.5kg(该层状氧化物大颗粒的一次颗粒形貌为团聚状,粒度为2.5 μm ,粒度分布1.00,组成一次颗粒的亚微米颗粒粒度为300nm);

(2)取质量比为0.5wt%的 CoCO_3 和 LiAlO_2 的混合物4.86克和去离子水在纳米级研磨设备中进行研磨,研磨后得到浆料;

(3)将第一层状氧化物大颗粒、第二层状氧化物小颗粒和去离子水分散均匀后加入反应釜中,再将浆料通过控速设备以10 mL/min的速度加入反应釜中搅拌反应后得到混合物A;

(4)将混合物A干燥后得到混合物B;

(5)将混合物B进行焙烧,焙烧的升温速率为8°C/min,温度900°C,时间9h,将焙烧后产物经粉碎、过筛、除磁后即得所述的高压实的快充正极材料。

[0037] 实施例2制备得到的正极材料的粒度和粒度分布如表1和图2所示。

[0038] 表1 正极材料的粒度及粒度分布

粒度	D0	D5	D50	D90	D100	(D90-D10)/D50
实施例2	1.88	3.27	6.84	11.6	18.5	1.13

由表1可知,实施例2通过调整第一层状氧化物和所述第二层状氧化物各自的粒度、质量比及包覆物用量,使得到的复合正极材料的D50为6.84 μm ,粒度分布(D90-D10)/D50为1.13,说明该复合正极材料的粒度适中,利于提高复合正极材料的压实密度,进而实现较高的能量密度。

[0039] 由图2可知,由于复合正极材料包括第一层状氧化物和所述第二层状氧化物,且第一层状氧化物和所述第二层状氧化物的粒度不同,因此其粒度分布图呈现出双峰分布,且D50为5~15 μm 。

[0040] 实施例3

一种高压实的快充正极材料,由如下步骤的方法制备得到:

(1)取具有分子式 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 的第一层状氧化物大颗粒、小颗粒具有分子式 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 的第二层状氧化物小颗粒以质量比2:1混合2kg(该层状氧化物大颗粒的一次颗粒形貌为团聚状,粒度为2.2 μm ,粒度分布0.98,组成一次颗粒的亚微米颗粒粒度为420nm);

(2)取质量比为2wt%的 CoO 和 LiNbO_3 的混合物7.43克和去离子水在纳米级研磨设备中进行研磨,研磨后得到浆料;

(3)将第一层状氧化物大颗粒、第二层状氧化物小颗粒和去离子水分散均匀后加入反应釜中,再将浆料通过控速设备以7 mL/min的速度加入反应釜中搅拌反应后得到混合物A;

(4) 将混合物A干燥后得到混合物B;

(5) 将混合物B进行焙烧,焙烧的升温速率为7°C/min,温度850°C,时间8h,将焙烧后产物经粉碎、过筛、除磁后即得所述的高压实的快充正极材料。

[0041] 实施例4

一种高压实的快充正极材料,由如下步骤的方法制备得到:

(1) 取具有分子式 $\text{LiCo}_{0.978}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.015}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 的第一层状氧化物大颗粒、具有分子式 $\text{LiCo}_{0.978}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.015}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ 的第二层状氧化物小颗粒以5:1质量比混合5kg(该层状氧化物大颗粒的一次颗粒形貌为团聚状,粒度为2 μm ,粒度分布0.99,组成一次颗粒的亚微米颗粒粒度为330nm);

(2) 取质量比为3wt%的 CoC_2O_4 和 BaTiO_3 的混合物8.18克和去离子水在纳米级研磨设备中进行研磨,研磨后得到浆料;

(3) 将第一层状氧化物大颗粒、第二层状氧化物小颗粒和去离子水分散均匀后加入反应釜中,再将浆料通过控速设备以8 mL/min的速度加入反应釜中搅拌反应后得到混合物A;

(4) 将混合物A干燥后得到混合物B;

(5) 将混合物B进行焙烧,焙烧的升温速率为10°C/min,温度1000°C,时间10h,将焙烧后产物经粉碎、过筛、除磁后即得所述的高压实的快充正极材料。

[0042] 对比例1

一种正极材料,由如下步骤的方法制备得到:

(1) 取具有分子式 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 的第一层状氧化物大颗粒、具有分子式 $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 的第二层状氧化物小颗粒按照3:2比例混合1.6kg(该层状氧化物形貌为团聚状,粒度为2 μm ,粒度分布1.05,组成一次颗粒的亚微米颗粒粒度为350nm);

(2) 取 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的混合物8.73g和第一层状氧化物大颗粒、第二层状氧化物小颗粒共同放置到高混机中,高速混合5h,进行高速混料包覆后得到混合物C;

(3) 将混合物C进行焙烧,焙烧的升温速率为3°C/min,温度800°C,时间10h,将焙烧后产物经粉碎、过筛、除磁后即得所述的正极材料。

[0043] 对比例2

一种正极材料,由如下步骤的方法制备得到:

(1) 取具有分子式 $\text{LiCo}_{0.993}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{Ni}_{0.002}\text{O}_2$ 的第一层状氧化物大颗粒、具有分子式 $\text{LiCo}_{0.993}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{Ni}_{0.002}\text{O}_2$ 的第二层状氧化物小颗粒按照质量比3:1混合3.5kg(粒度为2.5 μm ,粒度分布1.00,组成一次颗粒的亚微米颗粒粒度为300nm);

(2) 取 CoCO_3 和 LiAlO_2 的混合物4.86克和第一层状氧化物大颗粒、第二层状氧化物小颗粒共同放置到高混机中,高速混合5h,进行高速混料包覆后得到混合物C;

(3) 将混合物C进行焙烧,焙烧的升温速率为8°C/min,温度900°C,时间9h,将焙烧后产物经粉碎、过筛、除磁后即得所述的正极材料。

[0044] 对比例3

一种正极材料,由如下步骤的方法制备得到:

(1) 取具有分子式 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 的第一层状氧化物大颗粒 2kg(粒度为5 μm ,粒度分布1.5,组成一次颗粒的亚微米颗粒粒度为550nm);

(2)取CoO和LiNbO₃的混合物7.43克和去离子水在纳米级研磨设备中进行研磨,研磨后得到浆料;

(3)将第一层状氧化物大颗粒和去离子水分散均匀后加入反应釜中,再将浆料通过控速设备以7 mL/min的速度加入反应釜中搅拌反应后得到混合物A;

(4)将混合物A干燥后得到混合物B;

(5)将混合物B进行焙烧,焙烧的升温速率为7°C/min,温度850°C,时间8h,将焙烧后产物经粉碎、过筛、除磁后即得所述的正极材料。

[0045] 对比例4

一种正极材料,由如下步骤的方法制备得到:

(1)取具有分子式LiCo_{0.978}Mg_{0.005}Al_{0.015}Ti_{0.002}O₂的第一层状氧化物大颗粒5kg(粒度为0.4μm,粒度分布0.85,组成一次颗粒的亚微米颗粒粒度为45nm);

(2)取CoC₂O₄和BaTiO₃的混合物8.18克和去离子水在纳米级研磨设备中进行研磨,研磨后得到浆料;

(3)将第一层状氧化物大颗粒和去离子水分散均匀后加入反应釜中,再将浆料通过控速设备以8 mL/min的速度加入反应釜中搅拌反应后得到混合物A;

(4)将混合物A干燥后得到混合物B;

(5)将混合物B进行焙烧,焙烧的升温速率为10°C/min,温度1000°C,时间10h,将焙烧后产物经粉碎、过筛、除磁后即得所述的正极材料。

[0046] 实施例3、对比例3、实施例4与对比例4中正极材料的压实密度如表2所示。

[0047] 表2 正极材料的压实密度

样品	压实密度 (g/cm ³)
实施例 3	3.55
对比例3	3.37
实施例4	3.62
对比例4	3.44

首先采用马尔文粒度分析仪和扫描电子显微镜对实施例和对比例中制得的样品进行了粒度、粒度分布以及表面形貌表征。

[0048] 表3列出了实施例1、2和对比例1、2制备的锂电池正极材料制成的实效电池倍率性能,以纯钴酸锂材料作为对比样。实效电池的测试条件为45度下0.2C充,0.2C及4C放,电压范围3.0-4.4V,使用的充放电设备为蓝电电池测试仪。

[0049] 表3 实效电池倍率性能对比数据表

样品	0.2C 放电比容量 (mAh/g)	4C 放电比容量 (mAh/g)	4C/0.2C 容量百分比
纯钴酸锂	176.1	90.9	51.6%
实施例1	177.2	168	94.8%
对比例1	174.5	125.9	72.1%
实施例2	180.3	171.5	95.1%
对比例2	176.1	139.6	79.3%

从表中可以看出,与没有进行改性的纯钴酸锂相比,实施例1、2制备的快充型锂电池正极材料具有优异的高低倍率容量,说明本发明制备的材料具有优异的倍率性能。

[0050] 实施例1、2和对比例1、2相比,采用了非传统的液相合成法,制备出的正极材料具有良好的粒度分布,使得实施例1和实施例2的倍率性能远优于对比例1和对比例2中对应的正极材料性能。

[0051] 实施例3、4和对比例3、4相比,通过对层状氧化物一次颗粒的配方、形貌、粒度及粒度分布进行控制,使得实施例3和实施例4相比传统工艺,能够取得较高的压实密度。

[0052] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0053] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

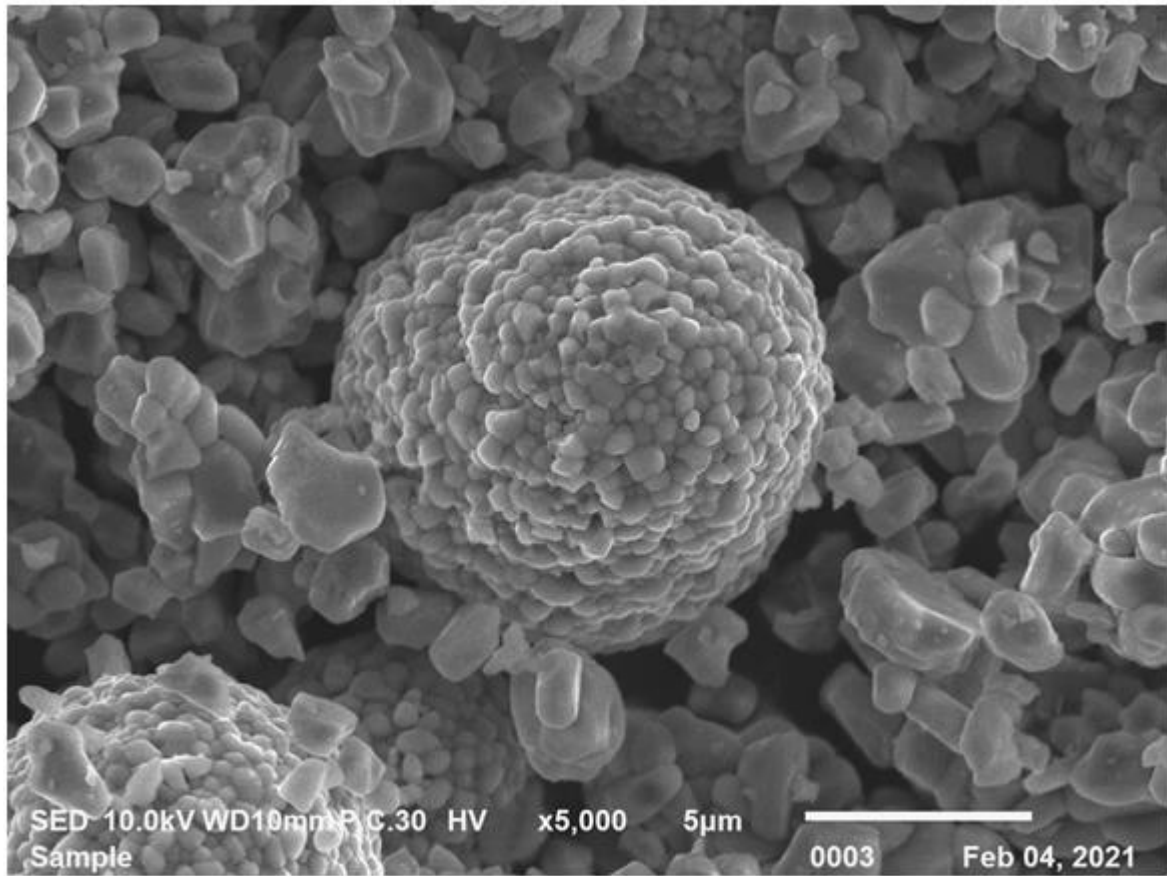


图1

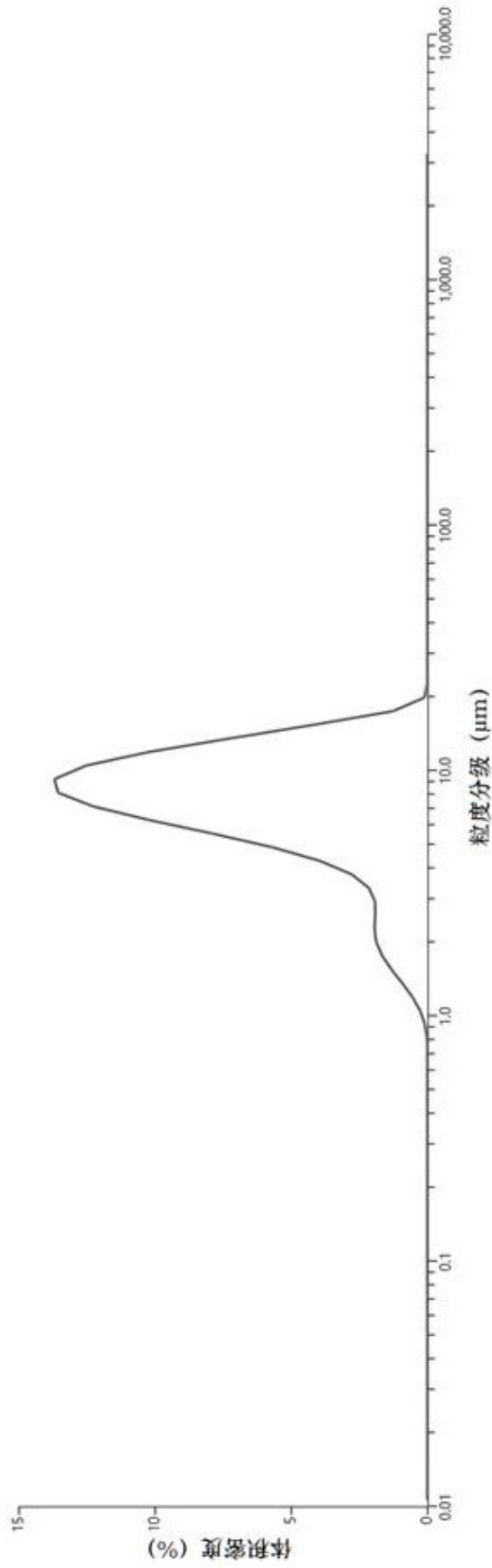


图2