



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107123792 B

(45)授权公告日 2020.06.09

(21)申请号 201710223139.6

(22)申请日 2017.04.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107123792 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(73)专利权人 山东玉皇新能源科技有限公司

地址 274000 山东省菏泽市开发区闽江路
199号

(72)发明人 赵洪东 张会斌 牛龙伟 王瑛

赵成龙 于文倩

(74)专利代理机构 北京君慧知识产权代理事务

所(普通合伙) 11716

代理人 王宽

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 104409716 A,2015.03.11,

CN 102631875 A,2012.08.15,

Hua Shi等.“Core-shell structured Li
[(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})_{0.7}(Ni_{0.45}Co_{0.1}Mn_{0.45})
0.3]₂O₄ cathode material for high-energy
lithium ion batteries”.《Journal of Alloys
and Compounds》.2013,第710-716页.

审查员 吴琼

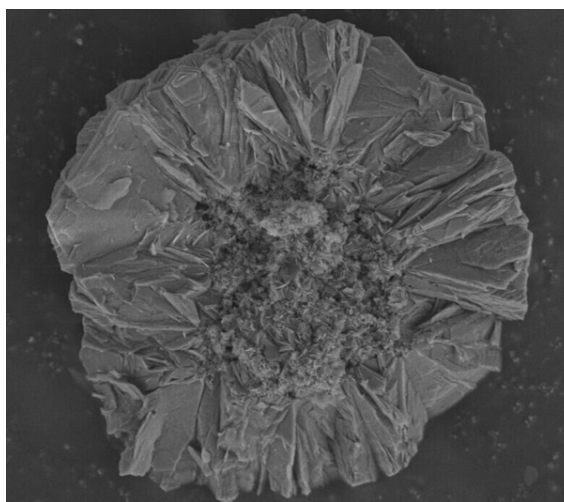
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

双层复合结构三元正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种双层复合结构三元正极材料及其制备方法,属于锂离子电池正极材料技术领域。本发明正极材料的分子式为LiNi_xCo_{1-x-y}Mn_yO₂,0<x<1,0<y<1,x+y<1,所述正极材料为双层结构;内层为由纳米级颗粒凝集组成的疏松多孔结构;外层为由微米级粒子通过放射状定向排列堆积而包围内层的结构。本发明通过控制材料前驱体合成工艺,制得具有双层复合结构的前驱体材料,通过烧结,进一步制得双层复合结构的正极材料。本发明方法制得的正极材料循环性能好、安全性能高,半电池1C循环100次,循环保持率在95%以上,全电池1C循环寿命2000次以上。



1. 一种双层复合结构三元正极材料, 分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x+y < 1$, 其特征在于: 所述正极材料为双层结构; 内层为由纳米级颗粒凝集组成的疏松多孔结构; 外层为由微米级粒子通过放射状定向排列堆积而包围内层的结构, 所述微米级粒子的直径为 $0.5\text{--}5\mu\text{m}$;

所述双层复合结构三元正极材料的制备方法, 包括步骤: (1) 合成内层结构: 以络合剂溶液A作为底液, 在惰性气体氛围中, 搅拌下滴加镍钴锰盐溶液, 同时滴加络合剂溶液B和沉淀剂溶液; 控制反应体系pH值为 $10.0\text{--}13.0$, 反应温度为 $40\text{--}60^\circ\text{C}$ 进行反应, 得到前驱体固液混合物A; (2) 合成外层结构: 在惰性气体氛围中, 向所述前驱体固液混合物A中滴加镍钴锰盐溶液, 同时滴加络合剂溶液B和沉淀剂溶液, 控制反应体系pH值为 $9.0\text{--}12.5$, 反应温度为 $40\text{--}60^\circ\text{C}$, 搅拌下进行反应, 得到前驱体固液混合物B; (3) 热处理: 所述前驱体固液混合物B过滤并烘干得双层结构的前驱体, 所述双层结构的前驱体与锂盐混合均匀, 首先升温至 $300\text{--}550^\circ\text{C}$, 保温 $3\text{--}8\text{h}$, 随后升温至 $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, 保温 $8\text{--}30\text{h}$; 升温 and 保温过程均通入空气或氧气或空气与氧气的混合气, 热处理结束后继续通气至冷却至室温, 得双层复合结构三元正极材料;

步骤(1)的搅拌速度为 $600\text{--}1000\text{r/min}$, 步骤(2)的搅拌速度为 $300\text{--}800\text{r/min}$; 步骤(2)搅拌速度为步骤(1)搅拌速度的 $0.5\text{--}0.8$ 倍; 按体积量计, 步骤(2)加入镍钴锰盐溶液的体积量为步骤(1)镍钴锰盐溶液加入量的 $1.2\text{--}10$ 倍。

2. 如权利要求1所述双层复合结构三元正极材料, 其特征在于, 所述纳米级颗粒的直径为 $10\text{--}100\text{nm}$ 。

3. 如权利要求1所述双层复合结构三元正极材料, 其特征在于, 络合剂溶液A的浓度为 $0.1\text{--}0.8\text{mol/L}$; 络合剂溶液B的浓度为 $2\text{--}10\text{mol/L}$; 沉淀剂溶液的浓度为 $4\text{--}10\text{mol/L}$; 镍钴锰盐溶液的浓度为 $0.5\text{--}4\text{mol/L}$ 。

4. 如权利要求1所述双层复合结构三元正极材料, 其特征在于, 步骤(1)和步骤(2)所述镍钴锰盐溶液中, 镍盐、锰盐、钴盐的摩尔比为 $a:b:10-a-b$, $0 < a < 10$, $0 < b < 10$, $a+b < 10$ 。

5. 如权利要求4所述双层复合结构三元正极材料, 其特征在于, 步骤(3)中, 所述双层结构的前驱体与锂盐的加入量满足: 双层结构的前驱体中镍钴锰的总物质的量与锂的物质的量比为 $1:1.02\text{--}1:1.1$ 。

6. 如权利要求1所述双层复合结构三元正极材料, 其特征在于, 所述络合剂溶液A和络合剂溶液B均为氨水、柠檬酸水溶液、乙二醇四乙酸二钠水溶液中的一种或多种; 所述沉淀剂溶液为碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化锂或氢氧化钠水溶液中的一种或多种; 所述镍钴锰盐溶液为镍钴锰的硝酸盐、硫酸盐、氯化盐、醋酸盐中的一种或几种; 步骤(3)所述锂盐为碳酸锂、硝酸锂、氟化锂的一种或几种。

7. 如权利要求1所述双层复合结构三元正极材料作为锂电池正极材料的应用。

双层复合结构三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,特别涉及一种双层复合结构三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种新型的二次电池,由于自身具有比能量高、循环寿命长、放电稳定性好、环境污染小及开发潜力大等明显优势,现已成为全球能源产业发展和开发的一个重点方向。正极材料在锂离子电池中发挥着举足轻重的作用,因此,正极材料的开发利用发展尤为迅速,三元正极材料又以能量密度高、成本相对较低以及循环性能优异等特点成为诸多正极材料中潜力最大最有发展前景的一种,受到人们的青睐,广泛应用于消费类产品、数码类产品、动力产品和无人机等领域。

[0003] 三元正极材料一般为微米级的球形颗粒,在充放电过程中,锂离子的“脱出”或“嵌入”往往会由于液相和固相的扩散系数以及扩散路径的差异而形成极化现象的产生,从而导致材料局部过充和过放的问题,影响材料的循环稳定性;另外,锂离子“脱出”或“嵌入”的过程,会导致材料球形颗粒发生体积变化,甚至导致颗粒破碎,严重影响电池的安全性能。

发明内容

[0004] 为了弥补现有技术的不足,以解决现有制备方法制得的三元正极材料循环性能和安全性能无法满足市场需求的问题,本发明提供了一种双层复合结构三元正极材料及其制备方法。

[0005] 本发明的技术方案为:

[0006] 一种双层复合结构三元正极材料,分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x+y < 1$,所述正极材料为双层结构;内层为由纳米级颗粒凝集组成的疏松多孔结构;外层为由微米级粒子通过放射状定向排列堆积而包围内层的结构。

[0007] 作为优选方案,所述纳米级颗粒的直径为10-100 nm;所述微米级粒子的直径为0.5-5 μm 。

[0008] 所述正极材料由含有双层结构的前驱体热处理而得,所述前驱体的分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y(\text{OH})_2$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x+y < 1$ 。

[0009] 所述双层复合结构三元正极材料的制备方法,包括步骤:

[0010] 1) 合成内层结构;以络合剂溶液A作为底液,在惰性气体氛围中,搅拌下滴加镍钴锰盐溶液,同时滴加络合剂溶液B和沉淀剂溶液;控制反应体系pH值为10.0-13.0,反应温度为40-60℃进行反应,得到前驱体固液混合物A;

[0011] 2) 合成外层结构;在惰性气体氛围中,向所述前驱体固液混合物A中滴加镍钴锰盐溶液,同时滴加络合剂溶液B和沉淀剂溶液,控制反应体系pH值为9.0-12.5,反应温度为40-60℃,搅拌下进行反应,得到前驱体固液混合物B;

[0012] 3) 热处理;所述前驱体固液混合物B过滤并烘干得双层结构的前驱体,所述双层结

构的前驱体与锂盐混合均匀,首先升温至300-550℃,保温3-8 h,随后升温至600-1000℃,保温8-30h;升温 and 保温过程均通入空气或氧气或空气与氧气的混合气,热处理结束后继续通气至冷却至室温,得双层复合结构三元正极材料。

[0013] 作为优选方案,络合剂溶液A的浓度为0.1-0.8 mol/L;络合剂溶液B的浓度为2-10 mol/L;沉淀剂溶液的浓度为4-10 mol/L;镍钴锰盐溶液的浓度为0.5-4 mol/L。

[0014] 作为优选方案,步骤1)和步骤2)所述镍钴锰盐溶液中,镍盐、锰盐、钴盐的摩尔比为 $a:b:10-a-b$, $0 < a < 10$, $0 < b < 10$, $a+b < 10$ 。

[0015] 进一步地,步骤3)中,所述双层结构的前驱体与锂盐的加入量满足:双层结构的前驱体中镍钴锰的总物质的量与锂的物质的量比为1:1.02-1:1.1。

[0016] 作为优选方案,步骤1)和步骤2)所述络合剂溶液为氨水、柠檬酸水溶液、乙二胺四乙酸二钠水溶液中的一种或多种;所述沉淀剂溶液为碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化锂或氢氧化钠水溶液中的一种或几种;所述镍钴锰盐溶液为镍钴锰的硝酸盐、硫酸盐、氯化盐、醋酸盐中的一种或几种;步骤3)所述锂盐为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、氟化锂的一种或几种。

[0017] 作为优选方案,步骤1)的搅拌速度为600-1000 r/min,步骤2)的搅拌速度为300-800 r/min;步骤2)搅拌速度为步骤1)搅拌速度的0.5-0.8倍。以利于双层结构前驱体的形成。

[0018] 作为优选方案,步骤2)加入镍钴锰盐溶液的量 of 步骤1)镍钴锰盐溶液加入量的1.2-10倍。以保证材料颗粒外层结构达到一定厚度,避免后期烧结时颗粒破碎。

[0019] 所述双层复合结构三元正极材料作为锂电池正极材料的应用。

[0020] 本发明通过控制三元材料前驱体合成工艺,制备出具有双层复合结构的前驱体材料,通过热处理,进一步通过热处理制备出双层复合结构的三元正极材料。双层复合结构的设计,最大程度上弥补了充放电过程中由于锂离子浓差极化导致的材料的劣化,大大降低了颗粒局部过充或过放的问题,提高了材料的循环稳定性;同时,内部疏松多空隙的结构设计,极大地缓解了材料颗粒在充放电过程中由体积变化而导致的颗粒破碎的问题,进而提高了材料的安全稳定性。

[0021] 本发明的有益效果为:

[0022] 本发明的双层复合结构三元正极材料具有内部结构疏松且一次粒子小、外部结构致密且一次粒子大的特性。该结构内部一次粒子小,增大了与电解液的接触面积,提高了反应活性,降低了锂离子固相传导和脱嵌位移,从而降低了锂离子在粒子内部传导和脱嵌阻力;外部粒子大,降低了比表面积,从而降低反应活性,通过结构设计,平衡颗粒内外部反应活性,减弱了由于材料颗粒局部极化而导致的“过充”和“过放”的问题,提高了材料的循环稳定性;内部疏松多空隙的结构设计,大大缓解了材料颗粒在充放电过程中由体积变化而导致的颗粒破碎的问题,提高了材料的安全稳定性和循环稳定性。

[0023] 本发明通过控制材料前驱体合成工艺,制备出具有双层复合结构的前驱体材料,通过烧结,进一步制备出双层复合结构的正极材料。该材料的循环稳定性、安全性能得到很大的提高。

[0024] 本发明方法制得的正极材料循环性能好、安全性能高,半电池1C循环100次,循环保持率在95%以上,全电池1C循环寿命2000次以上;该正极材料的制备工艺流程简单,可控性好,制造成本低,适于大规模商业化生产,可以满足电动汽车等市场上对于长寿命和安全

性高动力电池的需求。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,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发明的一些实施例,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它的附图。

[0026] 图1为实施例1前驱体材料的SEM剖面图;

[0027] 图2为实施例1正极材料的SEM剖面图;

[0028] 图3为实施例1正极材料的XRD图;

[0029] 图4为实施例1与比较例1在25℃下半电池1C倍率放电比容量循环曲线;

[0030] 图5为实施例1正极材料制备的全电池在25℃下半电池1C倍率放电比容量循环曲线;

[0031] 图6为实施例2与比较例2在25℃下半电池1C倍率放电比容量循环曲线。

具体实施方式

[0032] 实施例1

[0033] 双层复合结构三元正极材料的制备方法,包括步骤:

[0034] 1)合成内层结构

[0035] a) 配制镍钴锰盐溶液:按照摩尔比5:2:3准确称量镍盐、钴盐、锰盐,溶于去离子水后通氮气除氧得到6L 2 mol/L镍钴锰盐溶液;

[0036] b) 配制0.5L络合剂溶液A、1L络合剂溶液B和6L沉淀剂溶液,并通氮气除氧;络合剂溶液A为0.3 mol/L的氨水溶液;络合剂溶液B为4mol/L的氨水溶液;沉淀剂溶液为4mol/L的氢氧化钠水溶液;

[0037] c) 以步骤1)b中0.5L络合剂溶液A作为底液加入至反应釜,向反应釜中通入惰性气体氮气,然后以800 r/min的搅拌速度搅拌,借助计量泵将1.5L步骤1)a中的镍钴锰盐溶液滴加到反应釜中,同时滴加步骤1)b中络合剂溶液B和沉淀剂溶液;精确控制反应体系pH值为11.2,反应温度40℃进行成核反应,得到前驱体固液混合物A。

[0038] 2)合成外层结构

[0039] 将前驱体固液混合物A的pH值调节为10.8,并保持恒定,然后以500r/min的搅拌速度搅拌,借助计量泵向反应釜中滴加步骤1)a中剩余的4.5L镍钴锰盐溶液,同时滴加步骤1)b中络合剂溶液B和沉淀剂溶液,反应温度40℃进行共沉淀反应,得到前驱体固液混合物B。

[0040] 3)热处理

[0041] 将步骤2)所得前驱体固液混合物B过滤,洗涤至中性后60-120℃下真空烘干得双层结构的前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ (其SEM图像如图1所示),将双层结构的前驱体与碳酸锂粉末混合均匀;其中,双层结构的前驱体中镍钴锰的总物质的量与锂的物质的量比为1:1.05。

[0042] 混合均匀后,首先升温至550℃,保温4 h,随后升温至840℃,保温15h;升温 and 保温过程均通入空气或氧气或空气与氧气的混合气,热处理结束后继续通气至冷却至室温,得

双层复合结构三元正极材料(其SEM图像如图2所示,其XRD图如图3所示)。

[0043] 本实施例中,镍盐、钴盐、锰盐均为硝酸盐。

[0044] 本实施例所得双层复合结构三元正极材料作为正极材料制备纽扣式电池,并测试其电化学性能,结果如图4所示;并以本实施例中所得正极材料为正极,人造石墨为负极,制备软包电池,测试其电化学性能,结果如图5所示。

[0045] 实施例2

[0046] 双层复合结构三元正极材料的制备方法,包括步骤:

[0047] 1)合成内层结构

[0048] a) 配制镍钴锰盐溶液:按照摩尔比8:1:1准确称量镍盐、钴盐、锰盐,溶于去离子水后通氮气除氧得到40L 2mol/L镍钴锰盐溶液;

[0049] b) 配制20L络合剂溶液A、12L络合剂溶液B和40L沉淀剂溶液,并通氮气除氧;络合剂溶液A为0.5 mol/L的氨水溶液;络合剂溶液B为4mol/L的氨水溶液;沉淀剂溶液为4mol/L的氢氧化钠水溶液;

[0050] c) 以步骤1)b中20L络合剂溶液A作为底液加入至反应釜,向反应釜中通入惰性气体氮气,然后以800r/min的搅拌速度搅拌,借助计量泵将步骤1)a中10L镍钴锰盐溶液滴加到反应釜中,同时滴加步骤1)b中络合剂溶液B和沉淀剂溶液;精确控制反应体系pH值为11.8,反应温度40℃进行成核反应,得到前驱体固液混合物A。

[0051] 2)合成外层结构

[0052] 将前驱体固液混合物A的pH值调节为11.5,并保持恒定,然后以500r/min的搅拌速度搅拌,借助计量泵向反应釜中滴加步骤1)a中剩余30L镍钴锰盐溶液,同时滴加步骤1)b中络合剂溶液B和沉淀剂溶液,反应温度40℃进行共沉淀反应,得到前驱体固液混合物B。

[0053] 3)热处理

[0054] 将步骤2)所得前驱体固液混合物B过滤,洗涤至中性后60-120℃下真空烘干得双层结构的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$,双层结构的前驱体与碳酸锂粉末混合均匀;其中,双层结构的前驱体中镍钴锰的总物质的量与锂的物质的量比为1:1.05。

[0055] 混合均匀后,首先升温至550℃,保温4 h,随后升温至750℃,保温15h;升温和保温过程均通入空气或氧气或空气与氧气的混合气,热处理结束后继续通气至冷却至室温,得双层复合结构三元正极材料。

[0056] 本实施例中,镍盐、钴盐、锰盐均为硝酸盐。

[0057] 本实施例所得双层复合结构三元正极材料作为正极材料制备纽扣式电池,并测试其电化学性能,结果如图6所示。

[0058] 实施例3

[0059] 将实施例1中步骤1)c中的搅拌速度改为700r/min,其他与实施例1一致。

[0060] 本实施例所得双层复合结构三元正极材料作为正极材料制备纽扣式电池,并测试其电化学性能,结果如表1所示。

[0061] 实施例4

[0062] 将实施例1中步骤2)中的搅拌速度改为600r/min,其他与实施例1一致。

[0063] 本实施例所得双层复合结构三元正极材料作为正极材料制备纽扣式电池,并测试其电化学性能,结果如表1所示。

[0064] 实施例5

[0065] 将实施例1中步骤1)c中“1.5L步骤1)a中的镍钴锰盐溶液”改为“1.0L步骤1)a中的镍钴锰盐溶液”;步骤2)中“剩余的4.5L镍钴锰盐溶液”改为“剩余的5.0L镍钴锰盐溶液”,其他与实施例1一致。

[0066] 本实施例所得双层复合结构三元正极材料作为正极材料制备纽扣式电池,并测试其电化学性能,结果如表1所示。

[0067] 比较例1

[0068] 正极材料的制备方法,包括步骤:

[0069] 1)前躯体的制备

[0070] a) 配制镍钴锰盐溶液:按照摩尔比5:2:3准确称量镍盐、钴盐、锰盐,溶于去离子水后通氮气除氧得到2mol/L镍钴锰盐溶液6L;

[0071] b) 配制0.5L络合剂溶液A、1L络合剂溶液B和6L沉淀剂溶液,并通氮气除氧;络合剂溶液A为0.3 mol/L的氨水溶液;络合剂溶液B为4mol/L的氨水溶液;沉淀剂溶液为4mol/L的氢氧化钠水溶液;

[0072] c) 以步骤1)b中0.5L络合剂溶液A作为底液加入至反应釜,向反应釜中通入惰性气体氮气,然后机械搅拌(800 r/min)下,借助计量泵将步骤1)a中6L镍钴锰盐溶液滴加到反应釜中,同时滴加步骤1)b中络合剂溶液B和沉淀剂溶液;精确控制反应体系pH值为10.8,反应温度40℃进行成核反应,得到前躯体固液混合物。

[0073] 2)热处理

[0074] 将步骤1)所得前躯体固液混合物过滤,洗涤至中性后,60-120℃下真空烘干得前躯体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$,将该前躯体与碳酸锂粉末混合均匀;其中,前躯体中镍钴锰的总物质的量与锂的物质的量比为1:1.05。

[0075] 混合均匀后,首先升温至550℃,保温4 h,随后升温至840℃,保温15h;升温 and 保温过程均通入空气或氧气或空气与氧气的混合气,热处理结束后继续通气至冷却至室温,得三元正极材料。

[0076] 本比较例中,镍盐、钴盐、锰盐均为硝酸盐。

[0077] 本比较例所得三元正极材料作为正极材料制备纽扣式电池,并测试其电化学性能,结果如图4所示。

[0078] 比较例2

[0079] 正极材料的制备方法,包括步骤:

[0080] 1)前躯体的制备

[0081] a) 配制镍钴锰盐溶液:按照摩尔比8:1:1准确称量镍盐、钴盐、锰盐,溶于去离子水后通氮气除氧得到2mol/L镍钴锰盐溶液40L;

[0082] b) 配制20L络合剂溶液A、12L络合剂溶液B和40L沉淀剂溶液,并通氮气除氧;络合剂溶液A为0.5 mol/L的氨水溶液;络合剂溶液B为4mol/L的氨水溶液;沉淀剂溶液为4mol/L的氢氧化钠水溶液;

[0083] c) 以步骤1)b中20L络合剂溶液A作为底液加入至反应釜,向反应釜中通入惰性气体氮气,然后机械搅拌(500 r/min)下,借助计量泵将步骤1)a中40L镍钴锰盐溶液滴加到反应釜中,同时滴加步骤1)b中络合剂溶液B和沉淀剂溶液;精确控制反应体系pH值为11.5,反

应温度40℃进行成核反应,得到前躯体固液混合物。

[0084] 2) 热处理

[0085] 将步骤1)所得前躯体固液混合物过滤,洗涤至中性后,60-120℃下真空烘干得前躯体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$,将该前躯体与碳酸锂粉末混合均匀;其中,前躯体中镍钴锰的总物质的量与锂的物质的量比为1:1.05。

[0086] 混合均匀后,首先升温至550℃,保温4 h,随后升温至750℃,保温15h;升温 and 保温过程均通入空气或氧气或空气与氧气的混合气,热处理结束后继续通气至冷却至室温,得三元正极材料。

[0087] 本比较例中,镍盐、钴盐、锰盐均为硝酸盐。

[0088] 本比较例所得三元正极材料作为正极材料制备纽扣式电池,并测试其电化学性能,结果如图6所示。

[0089] 结果分析:

[0090] 图1、图2分别是实施例1所得前躯体材料和正极材料在10k时的扫描电镜图。从图1中可以看出实施例1所述前躯体材料颗粒内外界限分明,内部颗粒细小、结构疏松,呈絮状;外部颗粒大、结构致密,呈放射状。从图2可以看出,实施例1所得正极材料,内部颗粒小、空隙大;外部颗粒大,致密无缝隙。

[0091] 图3为实施例1所制得的正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的XRD图,从图中可以看出该材料为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,衍射峰强度高,结晶性好,阳离子混排程度小。

[0092] 如图4所示,实施例1所得正极材料是具有双层复合结构的523正极材料,比较例1所得正极材料是常规方法制备的523正极材料。从图4和表1中可以看出,实施例1所得正极材料,1C倍率条件下首次放电比容量为156.5mAh/g,100周循环后放电比容量为150.2mAh/g,循环保持率为96.0%;比较例1所得正极材料,1C倍率条件下首次放电比容量为155.8mAh/g,100周循环后放电比容量为140.2mAh/g,循环保持率为90.0%。

[0093] 通过以上分析可以看出,具有双层复合结构的正极材料的比容量基本上没有太大变化,但1C循环保持率提高了近6%左右。

[0094] 如图5所示,采用实施例1所制备的正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 为正极,石墨作为负极制备的小软包电芯,在1C倍率电流条件下循环2000次,循环保持率为81%左右,表现出优异的循环稳定性。

[0095] 如图6所示,实施例2所得正极材料是具有双层复合结构的811正极材料,比较例2所得正极材料是常规方法制备的811正极材料。从图6和表1中可以看出,实施例2所得正极材料,1C倍率条件下首次放电比容量为180.5mAh/g,100周循环后放电比容量为172.2mAh/g,循环保持率为95.4%;比较例2所得正极材料,1C倍率条件下首次放电比容量为178.8mAh/g,100周循环后放电比容量为162.2mAh/g,循环保持率为90.7%;通过以上分析可以看出,具有双层复合结构的正极材料的比容量基本上没有太大变化,但1C循环保持率提高了近5%左右。

[0096] 表1. 1C电流密度下各实施例与比较例的电化学性能测试结果

[0097]

项目	1C 首次放电比容量 (mAh/g)	1C100 圈放电比容量 (mAh/g)	循环保持效率 (%)
实施例 1	156.5	150.2	96.0%
实施例 2	180.5	172.2	95.4%
实施例 3	156.0	149.1	95.6%
实施例 4	155.4	148.7	95.7%
实施例 5	155.9	150.0	96.2%
比较例 1	155.8	140.2	90.0%
比较例 2	178.8	162.2	90.7%

。

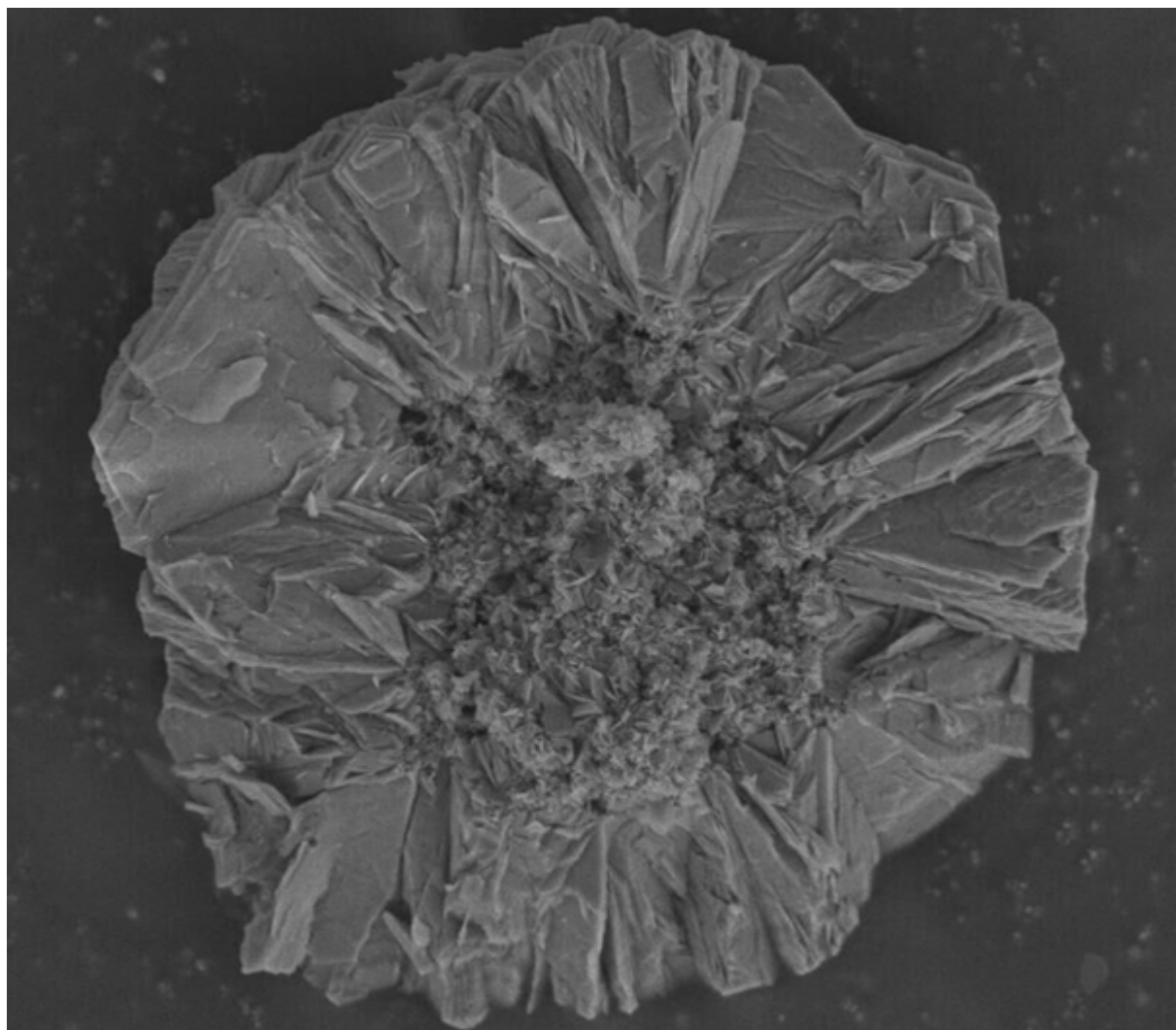


图1

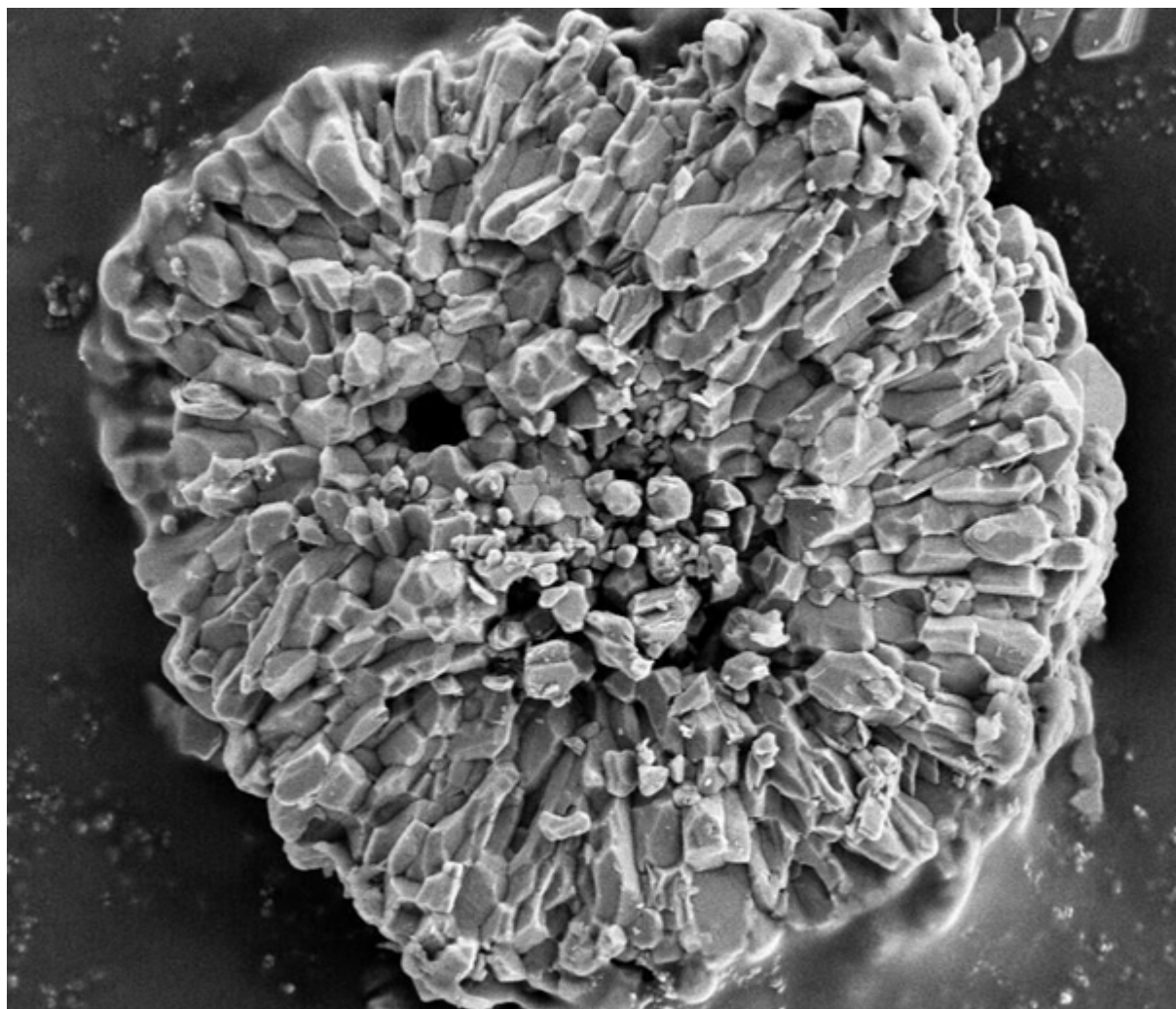


图2

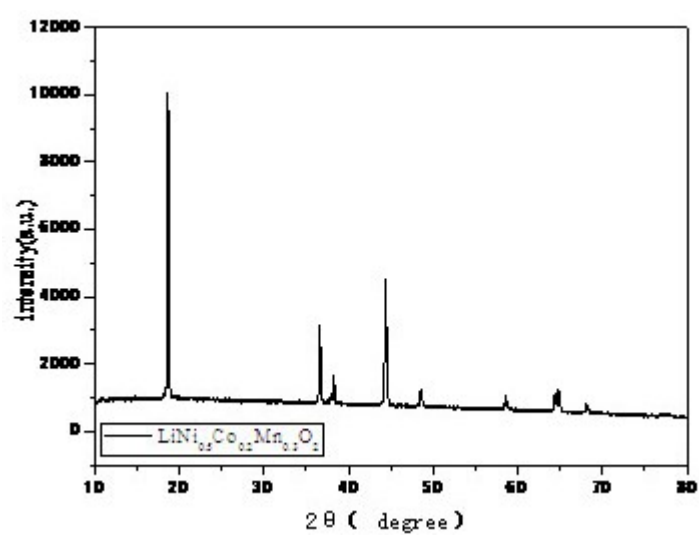


图3

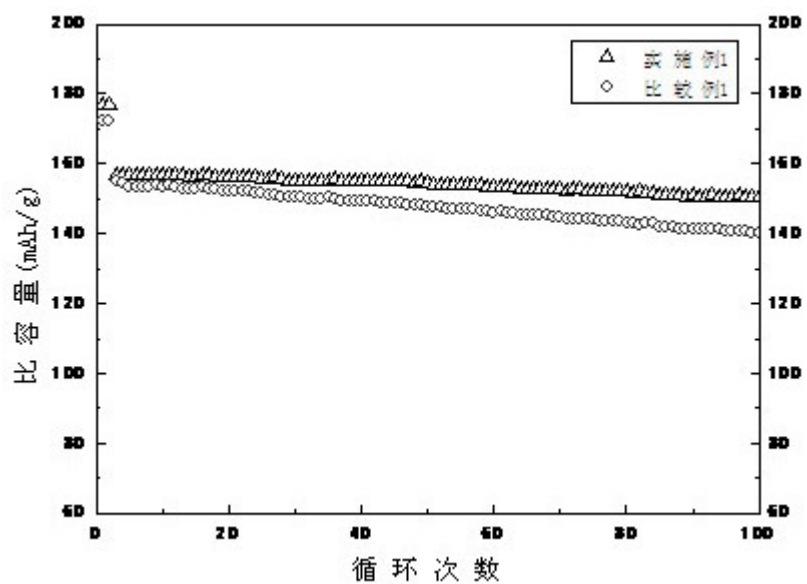


图4

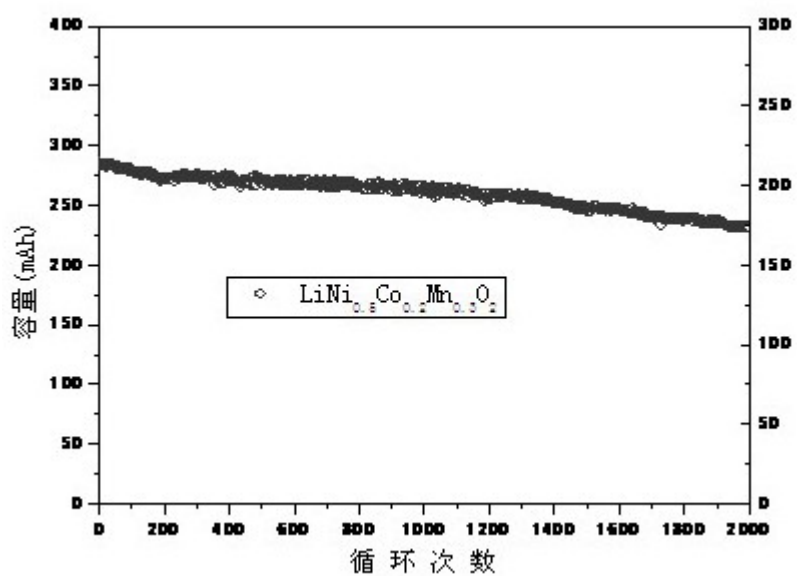


图5

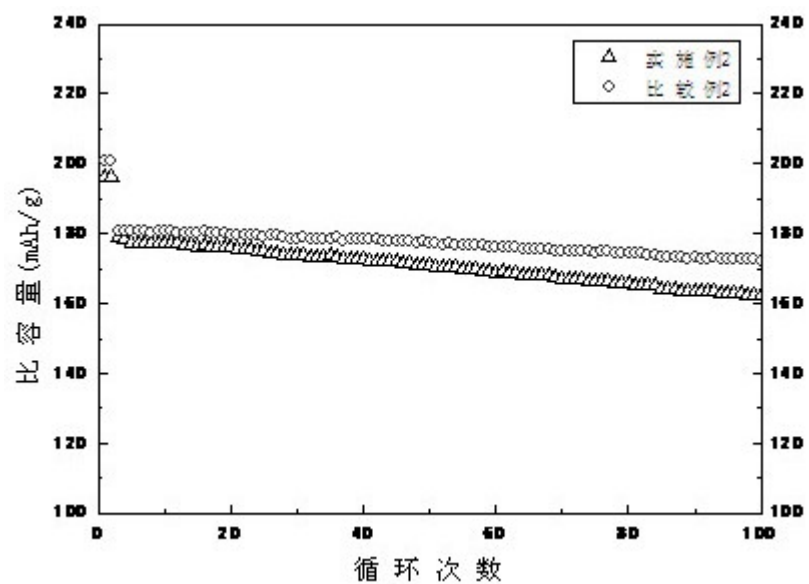


图6