



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910882 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201710216044.1

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.04.01

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910882 A

CN 106410182 A, 2017.02.15,

CN 104868122 A, 2015.08.26,

CN 103746111 A, 2014.04.23,

(43)申请公布日 2017.06.30

US 2017084922 A1, 2017.03.23,

(73)专利权人 济南大学

Zhen-Dong Huang 等. Microscopically

地址 250022 山东省济南市南辛庄西路336号

porous, interconnected single crystal LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for Lithium ion batteries.《Journal of Materials Chemistry》.2011,第21卷第10777-10784 页.

(72)发明人 侯配玉 李凤 邓小龙 徐锡金

沈恒冠 等. 单晶高电压三元的制备及性能研究.《电源技术》.2016,第40卷(第7期),第1356-1358.

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 董洁

审查员 焦玉娜

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

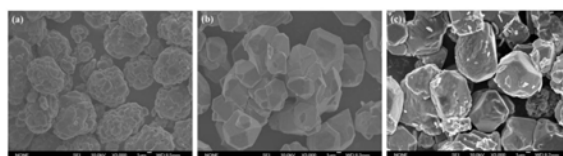
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种锂离子电池用大单晶层状正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种锂离子电池用大单晶层状正极材料的制备方法,通过基于前驱体分步加锂的新方法制备微米级大单晶层状正极材料:首先将Ni-Co-Mn前驱体与化学计量比的锂源混合,其中锂元素与过渡金属元素的摩尔比在0-1之间,在高温下煅烧,此时由于缺锂而形成的尖晶石相有助于一次晶粒的融合与生长,得到微米级尺寸较大的复合相或纯相一次晶粒;其次向上述制备的晶粒中补充计量比的锂源,使得锂元素与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Ni-Co-Mn}=(1+z)/(1-z)$,在高温下煅烧后即得到大单晶层状正极材料。相比于普通层状正极材料,该微米级大单晶三元材料具有更高的振实密度与压实密度,可显著提高层状正极材料的体积能量密度,满足市场上对高体积能量密度锂离子电池的需要。



1. 一种锂离子电池用大单晶层状正极材料的制备方法, 该大单晶层状正极材料的结构通式为 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$, 其中, $0 < x, y < 1, 0 \leq z \leq 0.2, 0 < x+y < 1$, 其特征是, 该制备方法包括以下步骤:

首先将Ni-Co-Mn前驱体与锂源混合, 其中锂元素与过渡金属元素的摩尔比在0-1之间, 高温煅烧, 此时由于锂元素不足而形成尖晶石相, 尖晶石相有助于一次晶粒的融合与生长, 得到微米级尺寸较大的复合相一次晶粒或纯相一次晶粒; 然后向上述制备的一次晶粒中补充化学计量比的锂源, 使得锂元素与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Ni-Co-Mn} = (1+z)/(1-z) \sim [(1+z)/(1-z)+0.05]$, 在高温下煅烧后即可得到锂离子电池用大单晶层状正极材料。

2. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征是: 当 $y < 0.5$ 时, $0 \leq z < 0.05$; 当 $y \geq 0.5$ 时, $0.05 \leq z \leq 0.2$ 。

3. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征是: 采用共沉淀方法制备前驱体 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y](\text{OH})_2$ 、 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{CO}_3$ 或 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_x$ 。

4. 如权利要求1所述的制备方法, 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。

5. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征是: 第一次高温煅烧的条件为 $900-1050^\circ\text{C}$ 下煅烧2-24 h。

6. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征是: 第二次高温煅烧的条件为 $800-950^\circ\text{C}$ 下煅烧2-24 h。

7. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征是: 高温煅烧气氛为空气或氧气气氛。

8. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征是: 物料的升温速率为 $1-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

9. 采用权利要求1~8中任一项所述的方法制备得到的大单晶层状正极材料。

10. 一种以权利要求9所述的大单晶层状正极材料为正极的锂离子电池。

一种锂离子电池用大单晶层状正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,特别涉及一种微米级大单晶层状锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为高能量密度的储能技术已广泛应用到“3C”便携式电子设备,并逐步向大容量、高功率系统如电动工具及汽车、高效储能及军事系统拓展。相比于综合性能优异的碳负极,高成本、低容量的正极材料限制了锂离子电池性能的提升及其在大容量、高功率系统的广泛应用,因此开发低成本、高性能的正极材料对于推动锂离子电池发展具有重大的意义。

[0003] 1999年,Liu及其合作者最早制备并报道了三元层状正极材料 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < x, y < 1, 0 < x+y < 1$),显示出较高的容量和优异的循环稳定性。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 是 LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2 三者形成的固溶体,它在很大程度上综合了这三种层状材料的优势。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 与 LiCoO_2 具有相同的 α - NaFeO_2 型层状结构,其中 Li^+ 占据3a位,过渡金属离子占据3b位, O^{2-} 占据6c位。

[0004] 此后,2001年Ohzuku等制备了Mn-Co-Ni等比例的层状材料 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$,这种层状正极材料具有高的放电比容量、优良的大倍率放电容量和安全特性,引起了后续越来越多的关注。2002年,Jahn等又进一步合成了系列Ni/Mn等比例的层状材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$)。在这类材料中Ni、Co和Mn分别为+2、+3和+4价,其中 Mn^{4+} 不具有电化学反应活性,在电化学过程中能够稳定层状结构, Ni^{2+} 和 Co^{3+} 参与电化学反应,其氧化还原电对分别为 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 。因此 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$)材料同样具有优异的电化学性能。

[0005] 富锂层状相 $\text{Li}_{1+z}\text{M}_{1-z}\text{O}_2$ (M为一种或多过渡金属元素,特别是 $\text{M}=\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y, z > 0$)展示出优异的电化学性能,如高比容量($>260\text{mAh g}^{-1}$)以及新的充放电机理,成为锂离子电池正极材料的研究热点之一。经过十几年的研究,研究者对富锂相层状氧化物材料的结构、性能、充放电机理及其构效关系有了一定的认知。Bruce等证实在充电至4.50V平台时会发生 Li^+ 脱出,同时伴随着 O_2 的释放,此外在表面氧流失的同时也伴随着过渡金属离子由表面向内部的移动并占据 Li^+ 脱出造成的空位,因而在其后的放电过程中,只有大部分 Li^+ 能嵌入到主体材料,这导致富锂层状材料较高的首次不可逆容量。

[0006] 尽管层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$ 具有高容量、循环寿命长、倍率性能优异以及低成本等优点,但是其体积能量密度尚不能赶超目前广泛商业化的层状正极材料 LiCoO_2 ,这在较大程度上限制层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$ 在锂离子电池体系中的广泛应用。

发明内容

[0007] 为了解决上述层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$ 体积能量密度相对较低的不

足,满足市场上对高体积能量密度锂离子电池的需要,本发明提出了基于前驱体分步加锂制备微米级大单晶层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$ 的新方法。

[0008] 本发明采用的具体技术方案如下:

[0009] 一种锂离子电池用大单晶层状正极材料的制备方法,该大单晶层状正极材料的结构通式为 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$,其中, $0 < x, y < 1, 0 \leq z \leq 0.2, 0 < x+y < 1$,该制备方法包括以下步骤:

[0010] 首先将Ni-Co-Mn前驱体与锂源混合,其中锂元素与过渡金属元素的摩尔比在0-1之间,高温煅烧,此时由于锂元素不足而形成尖晶石相,尖晶石相有助于一次晶粒的融合与生长,得到微米级尺寸较大的复合相一次晶粒或纯相一次晶粒;然后向上述制备的一次晶粒中补充化学计量比的锂源,使得锂元素与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Ni-Co-Mn} = (1+z)/(1-z) \sim [(1+z)/(1-z) + 0.05]$,在高温下煅烧后即可得到锂离子电池用大单晶层状正极材料。

[0011] 优选的,大单晶层状正极材料的分子式 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$,当 $y < 0.5$ 时, $0 \leq z < 0.05$;当 $y \geq 0.5$ 时, $0.05 \leq z \leq 0.2$ 。

[0012] 优选的,Ni-Co-Mn前驱体的制备为本领域技术人员所熟知的技术,优选的,可通过采用共沉淀方法制备前驱体 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y](\text{OH})_2$ 、 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{CO}_3$ 或 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_x$ 。

[0013] 优选的,前驱体的制备方法包括氢氧化物、碳酸盐或草酸盐方法中的一种或几种。

[0014] 优选的,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。

[0015] 优选的,煅烧气氛为空气或氧气气氛。

[0016] 优选的,第一次高温煅烧的条件为900-1050℃下煅烧2-24h。

[0017] 优选的,第二次高温煅烧的条件为800-950℃下煅烧2-24h。

[0018] 优选的,高温煅烧气氛为空气或氧气气氛。

[0019] 优选的,物料的升温速率为1-10℃/min。

[0020] 本发明还提供一种采用上述方法制备得到的大单晶层状正极材料以及其在锂离子电池中的应用。

[0021] 与现有技术相比,本发明采用的技术方案具有如下有益效果:

[0022] 本发明首次提出了基于前驱体分步加锂制备微米级大单晶三元层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$ 的新方法,相比于普通层状正极材料,按照此方法制备的微米级大单晶层状正极材料具有更高的振实密度与压实密度,可满足锂离子电池对高体积能量密度的要求;同时该方法步骤简单、温和,适合大规模的工业化生产。

附图说明

[0023] 构成本发明的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。

[0024] 图1是以共沉淀路线所制备的前驱体 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$ 的SEM。

[0025] 图2是实施例2与对比例1的SEM图。

[0026] 图3是实施例2与对比例1的XRD图。

[0027] 图4是实施例2首次充放电曲线与循环性能曲线。

具体实施方式

[0028] 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相同含义。

[0029] 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。

[0030] 正如背景技术所介绍的,现有技术中存在层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$ 体积能量密度相对较低的不足,为了解决如上的技术问题,本发明的第一个方面,本发明首次提出了基于前驱体分步加锂制备微米级大单晶三元层状正极材料的新方法,相比于普通层状正极材料,按照此方法制备的微米级大单晶层状正极材料具有更高的振实密度与压实密度,可满足锂离子电池对高体积能量密度的要求,所述大单晶层状正极材料的结构通式为 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$,其中, $0 < x, y < 1, 0 \leq z \leq 0.2, 0 < x+y < 1$,所述大单晶是指本发明中的层状正极材料的尺寸能够达到微米级。

[0031] 该制备方法包括以下步骤:

[0032] 第一步骤:按照所述大单晶层状正极材料通式中所示过渡金属元素的摩尔比制备Ni-Co-Mn前驱体;

[0033] 现有技术中有多种制备Ni-Co-Mn前驱体的方法,从合成效果来讲,本发明采用共沉淀方法合成Ni-Co-Mn前驱体,该前驱体的类型包括 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y](\text{OH})_2$ 、 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{CO}_3$ 、 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_x$ 或 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{C}_2\text{O}_4$,可通过现有技术中的常规方法制备得到,例如分别通过氢氧化物、碳酸盐或草酸盐共沉淀方法中的一种或几种。更具体的,例如,实施例1中合成的 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y](\text{OH})_2$ 前驱体;再例如,可参考CN100417595中的方法制备得到 $[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{CO}_3$ 。

[0034] 第二步骤:将上述步骤得到的Ni-Co-Mn前驱体与锂源混合均匀,其中将锂元素与过渡金属元素的摩尔比设定为 $0 < \text{Li}/\text{Ni-Co-Mn} < 1$,然后在高温 $900\sim 1050^\circ\text{C}$ 下煅烧 $2\sim 24\text{h}$,此时由于缺锂而形成尖晶石相和层状相,或者全部生成尖晶石相,尖晶石相的存在有助于一次晶粒的融合和生长,进而获得微米级尺寸较大的复合相一次晶粒或纯相一次晶粒;

[0035] 其中,所述复合相包括尖晶石相和层状相,所述纯相是指尖晶石相。

[0036] 在本发明的一些实施例中,高温煅烧时,物料的升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$;煅烧气氛为空气或氧气气氛。

[0037] 在本发明的一些实施例中,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。

[0038] 第三步骤:向上述步骤得到的一次晶粒中补充锂源,使得该混合物中的锂元素与过渡金属元素摩尔比 $\text{Li}/\text{Ni-Co-Mn} = (1+z)/(1-z) \sim (1+z)/(1-z)+0.05$,其中从得到的材料的振实密度、压实密度以及体积能量密度更高的角度来讲,优选的,当 $y < 0.5$ 时, $0 \leq z \leq 0.05$;当 $y \geq 0.5$ 时, $0.05 \leq z \leq 0.2$;在高温($800\sim 950^\circ\text{C}$)下会进一步发生高温固相反应,使得尖晶石相转变为层状相,最终形成纯相的大单晶层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$;

[0039] 所述补充锂源后,使得混合物中的锂元素与过渡金属元素摩尔比 $\text{Li}/\text{Ni-Co-Mn} =$

$(1+z)/(1-z) \sim (1+z)/(1-z) + 0.05$, 在具有化学计量比的锂源基础上, 适量增加一些锂源, 目的是补充煅烧所挥发掉的锂源。

[0040] 在本发明的一些实施例中, 高温煅烧时, 物料的升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 煅烧气氛为空气或氧气气氛。

[0041] 在本发明的一个优选实施方式中, 所述大单晶正极材料的分子式为 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。

[0042] 本发明的第二个方面, 提出了采用上述技术方案制备得到的大单晶层状正极材料。

[0043] 相比于现有技术中制备得到的普通层状三元正极材料, 本发明的大单晶正极材料的尺寸较大, 为 $3-8\mu\text{m}$ 。

[0044] 相比于现有技术中制备得到的普通层状三元正极材料, 本发明的大单晶正极材料的振实密度得到了显著的提高, 为 $2.82\text{g}/\text{cm}^3$ 及其以上, 进而具备更高的压实密度以及体积能量密度。

[0045] 本发明的第三个方面, 提出一种采用上述大单晶层状正极材料制备得到的锂离子电池。采用该大单晶正极材料制备得到的锂离子电池具有高的放电循环容量保持率。

[0046] 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与对比例详细说明本发明的技术方案。

[0047] 实施例1制备前驱体 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$

[0048] 称取 $4.38\text{Kg NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $4.68\text{Kg CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $2.52\text{Kg MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制浓度为 2M 盐溶液 25L 。将上述盐溶液以 1L h^{-1} 速率滴加到转速为 200rpm 连续搅拌反应釜中, 同时以 10M 的 NaOH 溶液与 1M 的氨水溶液的混合溶液控制釜内 pH 值在 11.5 左右, 至盐溶液被完全消耗, 将沉淀物离心、洗涤、干燥得到前驱体 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$, 其SEM如图1所示, 可见其具有较疏松的结构。

[0049] 对比例1:

[0050] 称取 91.52g 实施例1制备的前驱体 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$ 与 38.05g 电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}=1.03$) 均匀混合, 将该混合物置于马弗炉中在 1000°C 空气气氛下烧结 12h 得到普通层状正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, 其SEM和XRD如图2(a)和图3(a)所示。

[0051] 实施例2:

[0052] 称取 91.52g 实施例1制备的前驱体 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$ 与 12.93g 电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}=0.35$) 均匀混合, 将该混合物置于马弗炉中在 1000°C 空气气氛下烧结 10h , 由于锂源与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}<1$, 因此在高温固相反应中形成了尖晶石相 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_3\text{O}_4$ 与层状相 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 的复合相, 由于尖晶石相的存在促使了一次晶粒的快速生长, 得到微米级晶粒(其SEM和XRD如图2(b)和图3(b)所示), 进一步向该微米级晶粒中加入 25.12g 电池级 Li_2CO_3 , 使得 $\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}=1.03$, 将其置于马弗炉中在 900°C 空气气氛下烧结 10h 得到大单晶层状正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, 其SEM和XRD如图2(c)和图3(c)所示, 以大单晶层状正极材料制备的电极的首周充放电曲线和循环稳定性如图4所示。

[0053] 从图2(a)中可以看到对比例1在 1000°C 烧结后所得层状正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 为一次晶粒组装而成微米级球形或椭球形二次颗粒, 其中一次晶粒尺寸在 $1-4\mu\text{m}$ 范

围内,其XRD测试证实为 α -NaFeO₂型层状结构,如图3(a)。而前驱体 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$ 与电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}=0.35$) 均匀混合置于马弗炉中在1000℃空气气氛下烧结10h得到的 $\text{Li}_{0.35}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$,其SEM如图2(b),发现一次晶粒在此烧结过程中快速生长,得到3-8 μm 近似单分散的多面体形状的一次晶粒,其XRD测试显示为层状相与尖晶石相的复合相,如图3(b);向该复合相晶粒中继续补充锂源至 $\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}=1.03$,置于马弗炉中在900℃空气气氛下烧结12h得到微米级大单晶层状正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$,如图2(C)所示,其XRD测试图3(c)显示为纯相的层状结构。

[0054] 将实施例2大单晶层状正极材料制备成电极,组装2032扣式电池,在2.7-4.5V电压内和20mA/g电流密度下进行充放电测试,该微米级大单晶层状材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 首周放电比容量为164.2mAh/g,如图4(a)所示;其在35周充放电循环后容量保持率为73.2%,如图4(b)所示。此外,振实密度测试显示对比例1和实施例2的振实密度分别为2.41和2.82g/cm³,预示证实所制备微米级大单晶层状材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 具备更高的压实密度以及体积能量密度。

[0055] 综上所述,相比于常规制备层状正极材料的路线,该公开的基于前驱体分步加锂的新方法制备微米级大单晶层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$ 的新方法可以显著提高层状正材料的振实密度,进而提高电极的压实密度以及锂离子电池的体积能量密度。

[0056] 实施例3:

[0057] 称取91.52g实施例1制备的前驱体 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$ 与12.93g电池级 Li_2CO_3 ($\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}=0.35$) 均匀混合,将该混合物置于马弗炉中在1050℃氧气气氛下烧结8h,由于锂源与过渡金属元素的摩尔比 $\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}<1$,因此在高温固相反应中形成了尖晶石相 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_3\text{O}_4$ 与层状相 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_{0.95}$ 的复合相,由于尖晶石相的存在促使了一次晶粒的快速生长,得到微米级晶粒,进一步向该微米级晶粒中加入29.93g电池级 Li_2CO_3 ,使得 $\text{Li}/\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}=1.16$,将其置于马弗炉中在800℃空气气氛下烧结12h得到大单晶层状正极材料 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_{0.95}$ 。

[0058] 尽管上面结合图对本发明进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨的情况下,还可以作出很多变形,如对层状正极材料 $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_{1-z}\text{O}_2$ 进行其它元素(Mg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge和Sn构成的组中的至少一种金属)的掺杂和包覆等,这些均属于本发明的保护之内。

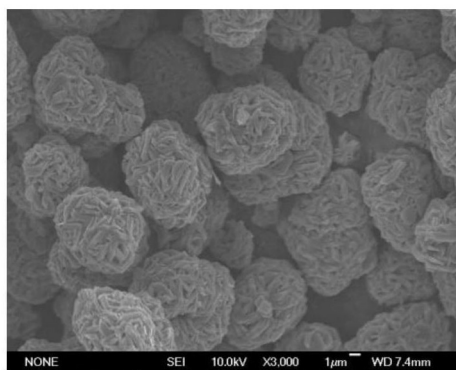


图1

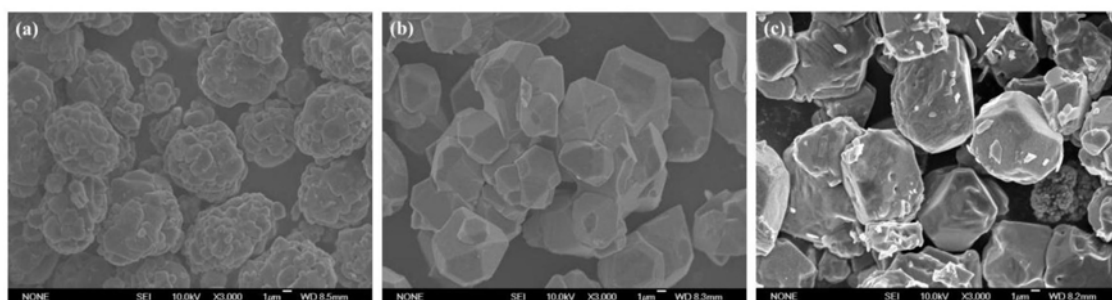


图2

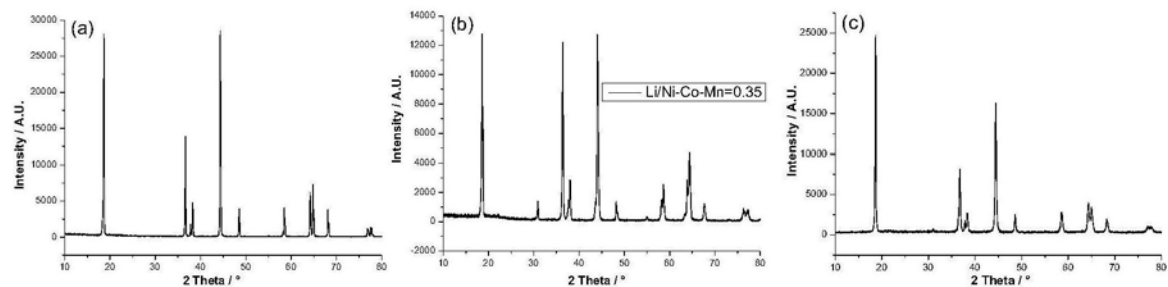


图3

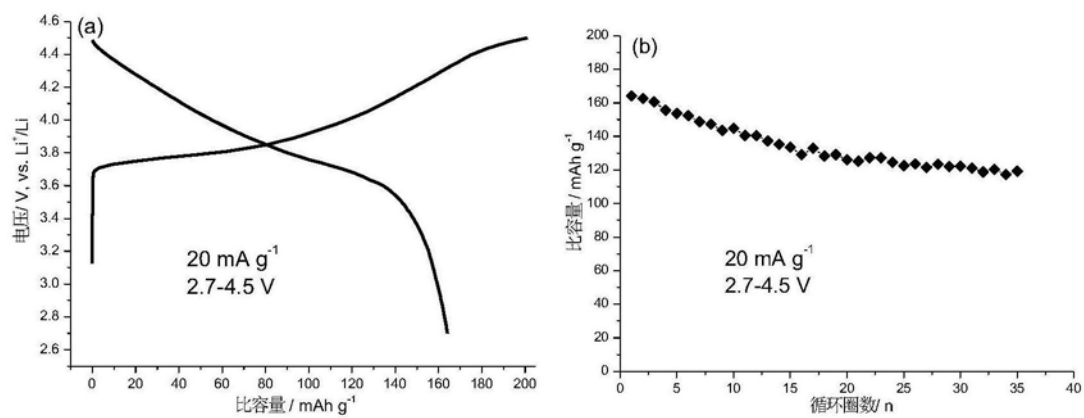


图4