



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113060773 A

(43) 申请公布日 2021.07.02

(21) 申请号 202110285801.7

(22) 申请日 2021.03.17

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72) 发明人 张兰 张驰 胡乃方 薛兵
张锁江

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

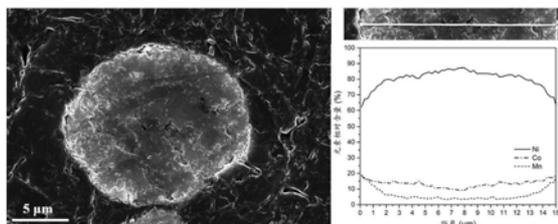
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池电极材料技术领域，特别公开了一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法及其应用。该全浓度梯度高镍三元材料的制备方法，其特征在于：配制富镍盐溶液A、贫镍盐溶液B，共沉淀反应时将溶液A缓缓通入反应釜内，同时将溶液B按一定流速通入溶液A储罐中。反应结束后，经过滤分离、洗涤、干燥得到全浓度梯度高镍三元前驱体材料，再将该前驱体材料与锂盐混合，煅烧后得到全浓度梯度高镍三元材料。该材料从核心到表层，镍元素相对含量不断减小，钴、锰元素相对含量不断增加，构造了镍元素含量从核心到表层的全径向浓度梯度变化。该材料实现了具有高容量与稳定的表界面的同时可以缓冲循环中产生的晶格体积变化，提高了其循环性能。



1. 一种全浓度梯度高镍三元材料,其特征在于,该材料从核心到表层镍元素相对含量不断减小,同时钴、锰元素相对含量不断增加,构造了镍元素含量从核心到表层的全径向浓度梯度变化结构;该材料实现了具有高容量与稳定的表界面的同时可以缓冲循环中产生的晶格体积变化,提高了其循环性能。

2. 权利要求1所述的一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法,其特征在于,包括如下关键步骤:

(1) 向反应釜内加入釜容积25~35%的络合剂1,用计量泵将富镍溶液A以速度 u_1 ,络合剂2与碱溶液以一定速度同时通入反应釜内;

(2) 将贫镍溶液B以速度 u_2 加入富镍溶液A的储罐中,并在该储罐中设置搅拌装置以及时混合;

(3) 进料反应过程中通入惰性气体进行保护,控制釜内温度为45~60℃,PH=10~12,釜内搅拌转速为400~1000r/min;

(4) 当富镍溶液A储罐中的溶液进料完成后停止络合剂2与碱溶液的进料,经x小时陈化后过滤分离得到前驱体;

(5) 将步骤(4)得到的前驱体与锂盐混合后煅烧,煅烧程序:2℃/min升温至480~500℃恒温保持6h,再以2℃/min升温至720~770℃恒温保持10~20h,最后3℃/min降温至室温,获得全浓度梯度高镍三元材料。

3. 根据权利要求2所述的一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法,其特征在于,所述富镍盐溶液A中镍、钴、锰离子比例为:Ni:Co:Mn=0.7~0.95:0~0.2:0~0.1;所述贫镍盐溶液B中镍、钴、锰离子比例为:Ni:Co:Mn=0.2~0.6:0.1~0.4:0.1~0.5。

4. 根据权利要求2所述的一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法,其特征在于,所述碱溶液为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾溶液中的一种或一种以上的混合物。

5. 根据权利要求2所述的一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法,其特征在于,所述络合剂1与络合剂2分别为氨水,硫酸铵、乙二胺、柠檬酸铵中的一种。

6. 根据权利要求2所述的一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法,其特征在于, $u_1 = 3u_2$ 。

7. 根据权利要求2所述的一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氮气或氩气。

8. 根据权利要求2所述的一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法,其特征在于,所述前驱体与锂盐混合的摩尔比为1:1.01~1.05,且锂盐为氢氧化锂或碳酸锂。

9. 一种锂离子电池,其特征在于,正极材料使用权利要求1所述的一种全浓度梯度高镍三元材料。

一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池电极材料技术领域,特别公开了一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 面对日益严峻的资源压力和环境危机,发展可再生能源和能源的转化储存势在必行。锂离子电池具有工作电压高、能量密度高、循环寿命长、质量轻、体积小、自放电率低、无记忆效应、环保等优势逐渐受到了广大学者的关注。作为动力电池而言,锂离子电池正极材料必须拥有高比容量。现在的锂离子电池所用正极材料主要包括磷酸铁锂及三元材料,磷酸铁锂具有安全性高、循环寿命长等特点,但导电性差,实际比容量低,仅有140mAh/g,无法完全满足动力电池对能量密度提出的高要求。

[0003] 大量研究证明,通过提高三元材料中作为主要活性成分镍含量可有效提高材料实际所能达到的比容量(200mAh/g),从而极大的提升以其为正极材料的锂离子电池能量密度,高镍三元材料也因此逐渐受到大量锂离子电池从业者的青睐。

[0004] 虽然镍含量的增加提高了材料的实际可逆容量,但同时将导致高镍三元材料的热稳定性和循环性比低镍三元材料差。究其原因,首先,由于镍含量的增加,热分解温度降低,放热量增加,这意味着材料的热稳定性变差。在高镍材料中,在相同电位下脱出的 Li^+ 多于低镍含量材料, Ni^{4+} 含量较高,且有很强的还原性,容易变成 Ni^{3+} ,为了保持电荷平衡,材料会释放出氧气,使得稳定性变差。其次,高镍材料很容易与空气中的 H_2O 、 CO_2 反应生成 LiOH 和 Li_2CO_3 使电池的加工难度加大,电池极化增大,电化学性能变差。因此,增加高镍材料的表界面稳定性是提高其循环性能的关键。

[0005] 为了解决上述问题,许多业内学者进行了相关探索。譬如中国专利CN108172799A公开了一种核壳结构正极材料及其制备方法,该方法将NCM前驱体表面形成一层氢氧化铝包覆层,后将上述前驱体进行过滤、洗涤、干燥后加入锂源进行热处理得到表面包覆有氧化铝的NCM材料。该发明制备的核壳结构前驱体孔隙分布均匀,间距适中,比表面积大。将前驱体与锂盐进一步处理得到锂离子电池正极材料,表现出长循环稳定性和良好倍率性能。又如中国专利CN103236537B公开了一种多层核壳结构三元前驱体的制备方法,该方法以三元材料为核心,二元材料与一元材料为壳材料形成三层核壳结构,改善了材料的循环性能,提高了电极工作过程中的安全性。

[0006] 尽管核壳结构(核:高镍材料,壳:低镍材料)能够改善材料的循环稳定性及热稳定性,但研究发现循环后的核壳结构材料,在核与壳的结合处发生分离,因此不能保证核壳结构在超长期循环中的持续稳定性。对于核壳结构材料而言,存在于核的高镍材料在充放电循环中产生9-10%的体积形变,而低镍壳材料的体积形变仅仅为2-3%,不同程度的体积收缩膨胀致使长时间充放电循环时核壳材料的核壳分离,另外,由于壳材料的锂离子传输性能及电子电导率较差,核材料的高容量特性也受到一定程度的制约。

发明内容

[0007] 针对上述现有技术问题,本发明提供了一种全浓度梯度高镍三元材料的制备方法。该制备方法工艺简单、重复性好、成本低廉、环境友好,且制备的全浓度梯度高镍三元材料具备优异的循环性能和倍率性能。

[0008] 为完成上述发明目的,本发明的技术方案具体如下:

[0009] 一种全浓度梯度高镍三元材料,该材料结构式为 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$,其中 $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.05 \leq y \leq 0.4$, $0.05 \leq z \leq 0.4$,且 $x+y+z=1$ 。

[0010] 该材料为球形或类球形,且从核心到表层,镍元素相对含量不断减小,钴锰元素相对含量不断增加,构造了镍离子含量从核心到表层的全径向浓度梯度变化结构。

[0011] 该全浓度梯度高镍锂离子电池正极材料的制备方法包括以下步骤:

[0012] (1) 用镍盐、钴盐、锰盐三种过渡金属盐,配制过渡金属离子总浓度为 $1 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ 的富镍盐溶液A、贫镍盐溶液B。

[0013] 所述富镍盐溶液A中镍钴锰离子比例为: $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.7 \sim 0.95:0 \sim 0.2:0 \sim 0.1$ 。

[0014] 所述富镍盐溶液B中镍钴锰离子比例为: $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.2 \sim 0.6:0.1 \sim 0.4:0.1 \sim 0.5$ 。

[0015] (2) 配制 $4 \sim 10 \text{ mol/L}$ 的碱溶液。

[0016] (3) 配制 $10 \sim 30 \text{ g/L}$ 的络合剂1与 $80 \sim 130 \text{ g/L}$ 的络合剂2。

[0017] (4) 首先向反应釜内加入釜容积 $25 \sim 35\%$ 的络合剂1,用计量泵将上述富镍溶液A以速度 u_1 ,络合剂2以 $20 \sim 40 \text{ mL/h}$ 与碱溶液以同时通入反应釜内。且将贫镍溶液B以速度 u_2 加入富镍溶液A的储罐中,并在该储罐中设置搅拌装置以及时混合。进料反应过程中通入惰性气体进行气体保护,控制釜内温度为 $45 \sim 60^\circ\text{C}$, $\text{PH}=10 \sim 12$,釜内搅拌转速为 $400 \sim 1000 \text{ r/min}$ 。当富镍溶液A的储罐中的溶液进完后停止络合剂2与碱溶液的进料。

[0018] (5) 将釜内搅拌转速调至 $150 \sim 400 \text{ r/min}$,恒温陈化 $8 \sim 12 \text{ h}$ 。

[0019] (6) 过滤进行固液分离,再用去离子水洗涤3次后,固体部分置于 120°C 恒温干燥 12 h ,获得全浓度梯度高镍三元材料前驱体。

[0020] (7) 将(6)中得到的前驱体与锂盐混合后煅烧,煅烧程序: $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $480 \sim 500^\circ\text{C}$ 恒温保持 6 h ,再以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $720 \sim 770^\circ\text{C}$ 恒温保持 $10 \sim 20 \text{ h}$,最后 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至室温。获得全浓度梯度高镍三元材料。

[0021] 优选的,(1)中所述镍盐为硫酸镍、硝酸镍、氯化镍中的一种,钴盐为硫酸钴、硝酸钴、氯化钴中的一种,锰盐为硫酸锰、硝酸锰、氯化锰中的一种。

[0022] 优选的,(2)中所述碱溶液为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾溶液中的一种或多种混合。

[0023] 优选的,(3)中所述络合剂为氨水,硫酸铵、乙二胺、柠檬酸铵中的一种。

[0024] 优选的,(4)中所述进料速度遵循 $u_1 = 3u_2$ 。

[0025] 优选的,(4)中所述惰性气体为氮气或氩气。

[0026] 优选的,(7)中所述前驱体与锂盐混合的摩尔比为 $1:1.01 \sim 1.05$ (锂过量),且锂盐为氢氧化锂或碳酸锂。

[0027] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:该材料从核心到表层,镍元素相对含量不断减小,钴锰元素相对含量不断增加,构造了镍离子含量从核心到表层的全径向浓度梯度

变化。首先该材料总含量较高,这使得其具有较高的可逆容量;其次,该材料表层镍含量较低,减少了循环中不稳定 Ni^{4+} 的相对含量,从而减少了氧气的释放,同时也降低了表面残碱含量,从而降低了电解液对材料表面的侵蚀速度。更重要的是,该材料具有的全浓度梯度构造可以缓冲循环中产生的晶格体积变化,维持了在工作过程中锂离子传输性能及电子电导率,提高了其循环和倍率性能。

附图说明

- [0028] 图1为实施例1中获得的全浓度梯度高镍三元材料的SEM图。
- [0029] 图2为实施例1中获得的全浓度梯度高镍三元材料的截面SEM图和元素相对含量线扫描图。
- [0030] 图3为实施例1中获得的全浓度梯度高镍三元材料的XRD图
- [0031] 图4为实施例1中获得的全浓度梯度高镍三元材料在扫速为0.5mV/s时得出的循环伏安曲线。
- [0032] 图5为实施例1、对比例1、对比例2中组装锂离子半电池所用正极材料的残碱含量。
- [0033] 图6为实施例1、对比例1、对比例2相应锂离子半电池在截至电压为3.0-4.3V电流为0.5C时得出的循环性能对比图。

具体实施方式

[0034] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

[0035] 实施例1

[0036] 步骤1:以硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰为过渡金属盐,配制过渡金属离子总浓度为2mol/L的富镍盐溶液A(Ni:Co:Mn=0.9:0.1:0)和贫镍盐溶液B(Ni:Co:Mn=0.45:0.25:0.3),配置8mol/L的氢氧化钠溶液,20g/L的氨溶液1与102g/L的氨溶液2。

[0037] 步骤2:首先向体积为5L的反应釜内加入釜容积30%的氨溶液1,用计量泵将上述富镍溶液A以60mL/h,氨溶液2以30mL/h的速度,氢氧化钠溶液以变动速度通入反应釜内。同时,将贫镍溶液B以20mL/h速度通入富镍溶液A的储罐中,并在该储罐中设置搅拌装置以及及时混合。反应过程中通入氮气进行惰性气体保护,控制釜内温度为50℃,PH=11.20,釜内搅拌转速为800r/min。进料反应结束后,将釜内搅拌转速调制300r/min,恒温陈化10h。然后过滤进行固液分离,再用去离子水洗涤3次后,固体部分置于120℃恒温干燥12h,获得全浓度梯度高镍三元材料前驱体。

[0038] 步骤3:将步骤2中得到的前驱体按化学计量比1:1.03(锂过量)与氢氧化锂混合后煅烧,煅烧程序:3℃/min升温至500℃恒温保持6h,再以2℃/min升温至750℃恒温保持15h,最后3℃/min降温至室温。获得全浓度梯度高镍三元材料。

[0039] 步骤4:正极极片的制备:将步骤3获得的全浓度梯度高镍三元材料、粘结剂PVDF与导电剂SP按照8:1:1的质量比进行称重,溶于NMP中,搅拌制成一定粘度的浆料。将浆料涂布在集流体铜箔上,再以100℃烘干、辊压、裁片正极极片,称重、计算并记录活性物质的质量备用。

[0040] 步骤5:将步骤4正负极片、金属锂片、聚烯烃隔膜组装并加入电解液,后经过,封口静置,得到锂离子半电池。

[0041] 步骤6:将步骤5中得到锂离子半电池进项各项电化学性能测试。

[0042] 实施例2

[0043] 步骤1:以硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰为过度金属盐,配制过渡金属离子总浓度为2.5mol/L的富镍盐溶液A(Ni:Co:Mn=0.7:0.2:0.1)和贫镍盐溶液B(Ni:Co:Mn=0.6:0.3:0.2),配置10mol/L的氢氧化钠溶液,30g/L的氨溶液1与80g/L的氨溶液2。

[0044] 步骤2:首先向5L反应釜内加入釜容积30%的氨溶液1,用计量泵将上述富镍溶液A以60mL/h,氨溶液2以20mL/h的速度,氢氧化钠溶液以变动速度通入反应釜内。同时,将贫镍溶液B以20mL/h速度通入富镍溶液A的储罐中,并在该储罐中设置搅拌装置以及时混合。反应过程中通入氮气进行惰性气体保护,控制釜内温度为45℃,PH=11,釜内搅拌转速为400r/min。进料反应结束后,将釜内搅拌转速调制300r/min,恒温陈化8h。然后过滤进行固液分离,再用去离子水洗涤3次后,固体部分置于120℃恒温干燥12h,获得全浓度梯度高镍三元材料前驱体。

[0045] 步骤3:将步骤2中得到的前驱体按化学计量比1:1.01(锂过量)与氢氧化锂混合后煅烧,煅烧程序:3℃/min升温至480℃恒温保持6h,再以2℃/min升温至750℃恒温保持15h,最后3℃/min降温至室温。获得全浓度梯度高镍三元材料。

[0046] 其它步骤与实施例1一致。

[0047] 实施例3

[0048] 步骤1:以氯化镍、氯化钴和氯化锰为过度金属盐,配制过渡金属离子总浓度为1mol/L的富镍盐溶液A(Ni:Co:Mn=0.95:0.0:0.05)和贫镍盐溶液B(Ni:Co:Mn=0.2:0.4:0.4),配置4mol/L的氢氧化锂溶液,30g/L的氨溶液1与80g/L的氨溶液2。

[0049] 步骤2:首先向5L反应釜内加入釜容积25%的氨溶液1,用计量泵将上述富镍溶液A以45mL/h,氨溶液2以20mL/h的速度,氢氧化锂溶液以变动速度通入反应釜内。同时,将贫镍溶液B以15mL/h速度通入富镍溶液A的储罐中,并在该储罐中设置搅拌装置以及时混合。反应过程中通入氩气进行惰性气体保护,控制釜内温度为55℃,PH=12,釜内搅拌转速为600r/min。进料反应结束后,将釜内搅拌转速调制150r/min,恒温陈化12h。然后过滤进行固液分离,再用去离子水洗涤3次后,固体部分置于120℃恒温干燥12h,获得全浓度梯度高镍三元材料前驱体。

[0050] 步骤3:将步骤2中得到的前驱体按化学计量比1:1.04(锂过量)与氢氧化锂混合后煅烧,煅烧程序:3℃/min升温至500℃恒温保持6h,再以2℃/min升温至720℃恒温保持20h,最后3℃/min降温至室温。获得全浓度梯度高镍三元材料。

[0051] 其它步骤与实施例1一致。

[0052] 实施例4

[0053] 步骤1:以硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰为过度金属盐,配制过渡金属离子总浓度为2mol/L的富镍盐溶液A(Ni:Co:Mn=0.8:0.2:0)和贫镍盐溶液B(Ni:Co:Mn=0.3:0.2:0.5),配置6mol/L的氢氧化钾溶液,20g/L的硫酸铵溶液1与102g/L的氨溶液2。

[0054] 步骤2:首先向5L反应釜内加入釜容积35%的硫酸铵溶液1,用计量泵将上述富镍溶液A以75mL/h,硫酸铵溶液2以30mL/h的速度,氢氧化钾溶液以变动速度通入反应釜内。同

时,将贫镍溶液B以25mL/h速度通入富镍溶液A的储罐中,并在该储罐中设置搅拌装置以及及时混合。反应过程中通入氩气进行惰性气体保护,控制釜内温度为60℃,PH=10.5,釜内搅拌转速为800r/min。进料反应结束后,将釜内搅拌转速调制200r/min,恒温陈化10h。然后过滤进行固液分离,再用去离子水洗涤3次后,固体部分置于120℃恒温干燥12h,获得全浓度梯度高镍三元材料前驱体。

[0055] 步骤3:将步骤2中得到的前驱体按化学计量比1:1.05(锂过量)与氢氧化锂混合后煅烧,煅烧程序:3℃/min升温至500℃恒温保持6h,再以2℃/min升温至770℃恒温保持10h,最后3℃/min降温至室温。获得全浓度梯度高镍三元材料。

[0056] 其它步骤与实施例1一致。

[0057] 实施例5

[0058] 步骤1:以硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰为过度金属盐,配制过渡金属离子总浓度为2mol/L的富镍盐溶液A(Ni:Co:Mn=0.9:0.1:0)和贫镍盐溶液B(Ni:Co:Mn=0.6:0.1:0.3),配置10mol/L的氢氧化钠溶液,30g/L的柠檬酸铵溶液1与130g/L的柠檬酸铵溶液2。

[0059] 步骤2:首先向5L反应釜内加入釜容积30%的柠檬酸铵溶液1,用计量泵将上述富镍溶液A以60mL/h,柠檬酸铵溶液2以30mL/h的速度,氢氧化钠溶液以变动速度通入反应釜内。同时,将贫镍溶液B以20mL/h速度通入富镍溶液A的储罐中,并在该储罐中设置搅拌装置以及及时混合。反应过程中通入氩气进行惰性气体保护,控制釜内温度为50℃,PH=11.50,釜内搅拌转速为1000r/min。进料反应结束后,将釜内搅拌转速调制250r/min,恒温陈化10h。然后过滤进行固液分离,再用去离子水洗涤3次后,固体部分置于120℃恒温干燥12h,获得全浓度梯度高镍三元材料前驱体。

[0060] 步骤3:将步骤2中得到的前驱体化学计量比1:1.03(锂过量)与碳酸锂混合后煅烧,煅烧程序:3℃/min升温至500℃恒温保持6h,再以2℃/min升温至730℃恒温保持15h,最后3℃/min降温至室温。获得全浓度梯度高镍三元材料。

[0061] 其它步骤与实施例1一致。

[0062] 实施例6

[0063] 步骤1:以硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰为过度金属盐,配制过渡金属离子总浓度为2mol/L的富镍盐溶液A(Ni:Co:Mn=0.6:0.2:0.2)和贫镍盐溶液B(Ni:Co:Mn=0.5:0.4:0.1),配置8mol/L的氢氧化钠溶液,10g/L的乙二胺溶液1与80g/L的乙二胺溶液2。

[0064] 步骤2:首先向5L反应釜内加入釜容积30%的乙二胺溶液1,用计量泵将上述富镍溶液A以60mL/h,乙二胺溶液2以30mL/h的速度,氢氧化钠溶液以变动速度通入反应釜内。同时,将贫镍溶液B以20mL/h速度通入富镍溶液A的储罐中,并在该储罐中设置搅拌装置以及及时混合。反应过程中通入氮气进行惰性气体保护,控制釜内温度为50℃,PH=10,釜内搅拌转速为800r/min。进料反应结束后,将釜内搅拌转速调制400r/min,恒温陈化10h。然后过滤进行固液分离,再用去离子水洗涤3次后,固体部分置于120℃恒温干燥12h,获得全浓度梯度高镍三元材料前驱体。

[0065] 步骤3:将步骤2中得到的前驱体按化学计量比1:1.03(锂过量)与碳酸锂混合后煅烧,煅烧程序:3℃/min升温至500℃恒温保持6h,再以2℃/min升温至760℃恒温保持15h,最后3℃/min降温至室温。获得全浓度梯度高镍三元材料。

[0066] 其它步骤与实施例1一致。

[0067] 对比例1

[0068] 步骤1:以硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰为过渡金属盐,配制过渡金属离子总浓度为2mol/L的富镍盐溶液(Ni:Co:Mn=0.75:0.15:0.1)配置8mol/L的氢氧化钠溶液,20g/L的氨溶液1与102g/L的氨溶液2。

[0069] 步骤2:首先向5L的反应釜内加入釜容积30%的氨溶液1,用计量泵将上述富镍溶液以60mL/h,氨溶液2以30mL/h的速度,氢氧化钠溶液以变动速度通入反应釜内。反应过程中通入氮气进行惰性气体保护,控制釜内温度为50℃,PH=11.20,釜内搅拌转速为800r/min。进料反应结束后,将釜内搅拌转速调制300r/min,恒温陈化10h。然后过滤进行固液分离,再用去离子水洗涤3次后,固体部分置于120℃恒温干燥12h,获得高镍三元材料前驱体。

[0070] 其它步骤与实施例1一致。

[0071] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

[0072] 表1实施例1与对比例1中高镍三元材料的ICP元素含量分析表

ICP(at.%)	Ni	Co	Mn
实施例 1	74.32	15.16	10.52
对比例 1	74.08	15.38	10.55

[0073]

[0074] 表2实施例与对比例中组装的锂离子那半电池性能测试表

[0075]

样品	首次放电容量0.1C(mAh/g)	200次循环后容量保持率(%)
实例1	202.6	87.1
实例2	185.6	84.6
实例3	197.2	85.3
实例4	194.6	86.4
实例5	200.8	79.4
实例6	184.1	86.8
对比例1	198.9	75.0

[0076] 由表2和图6可见,各实施例的循环性能优异,容量保持率高;而对比例循环性能差,容量保持率低。

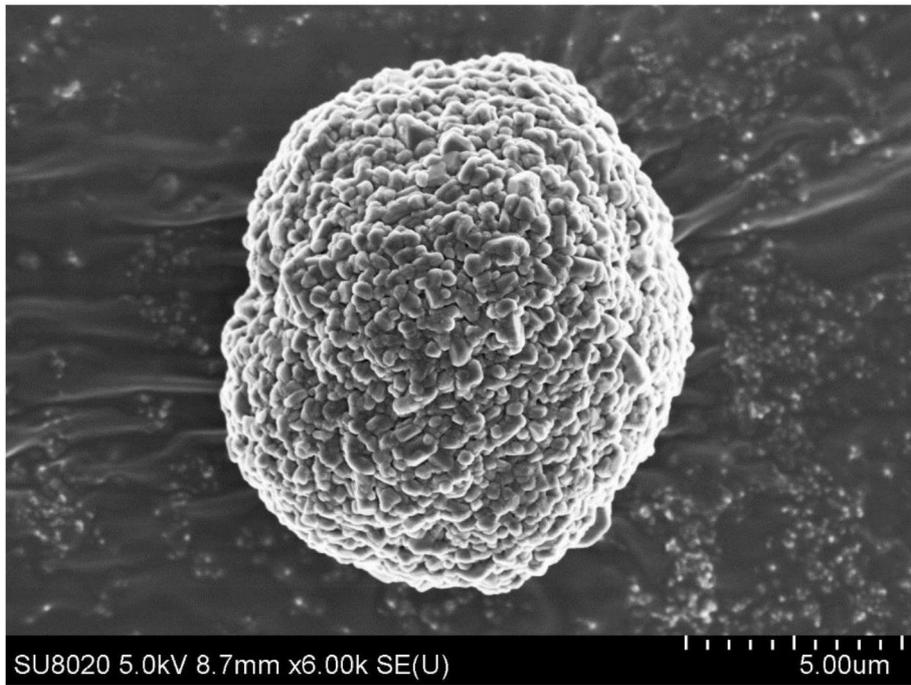


图1

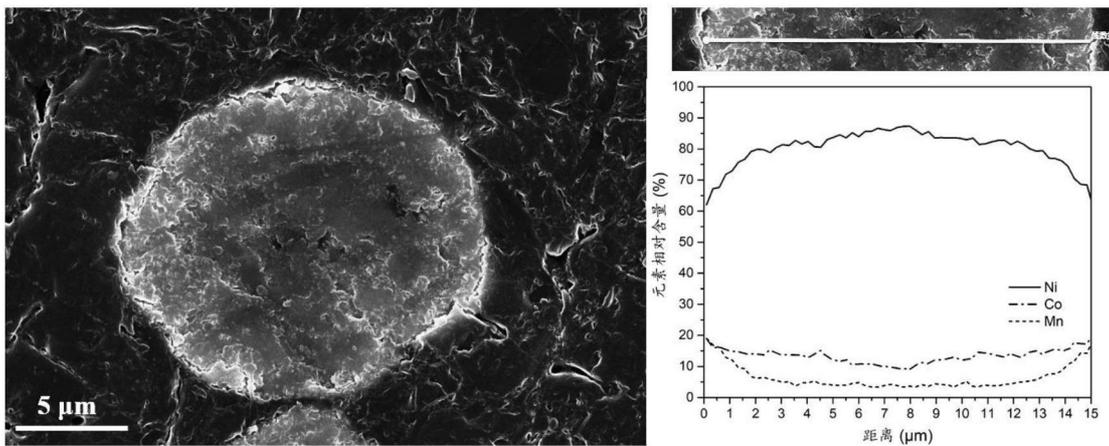


图2

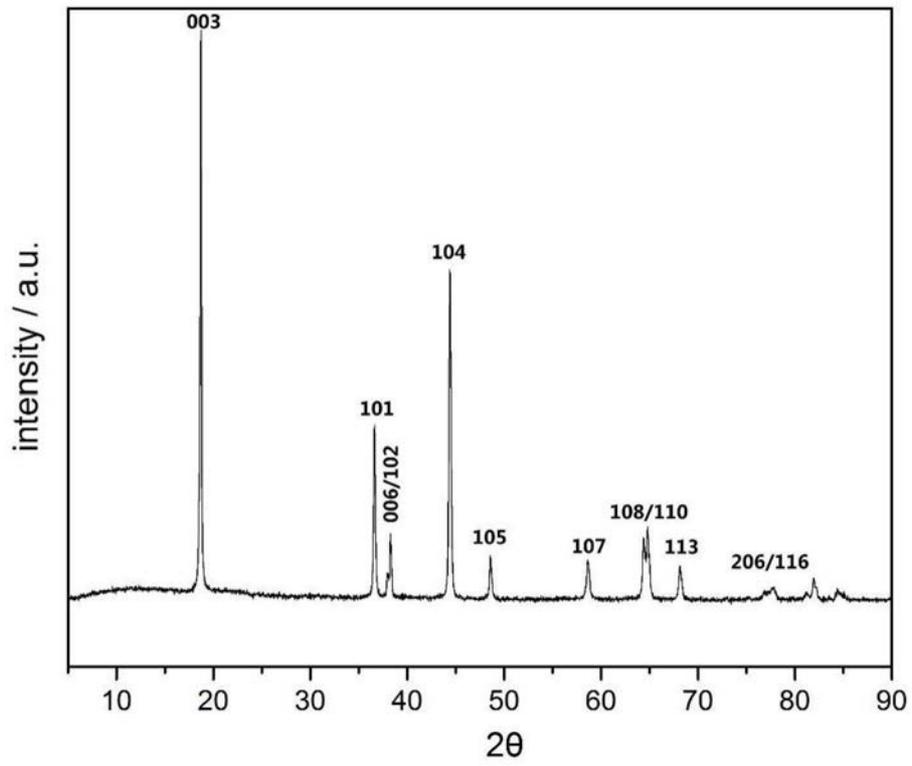


图3

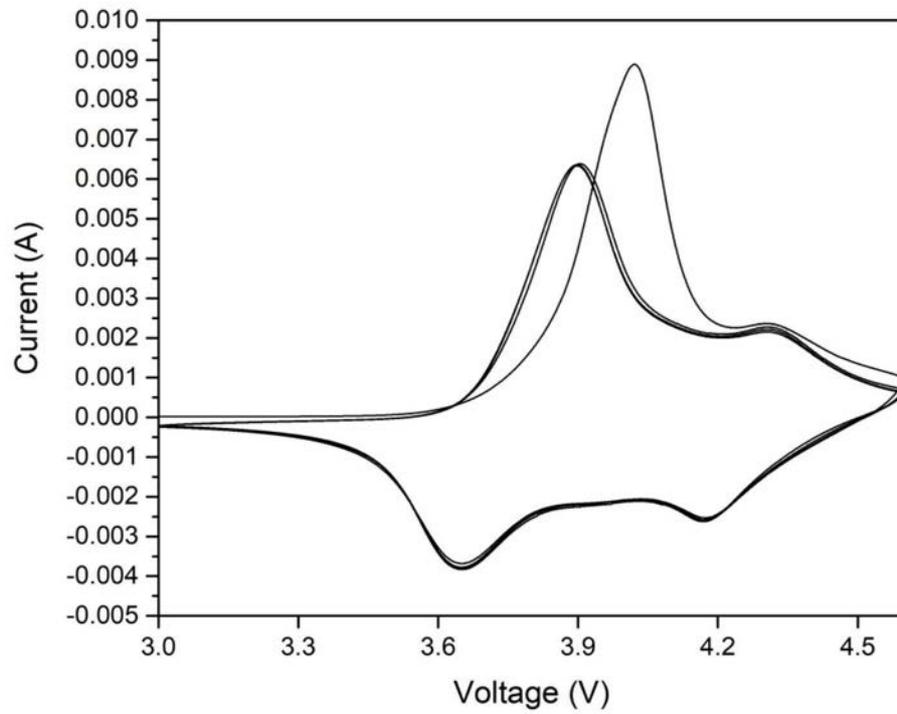


图4

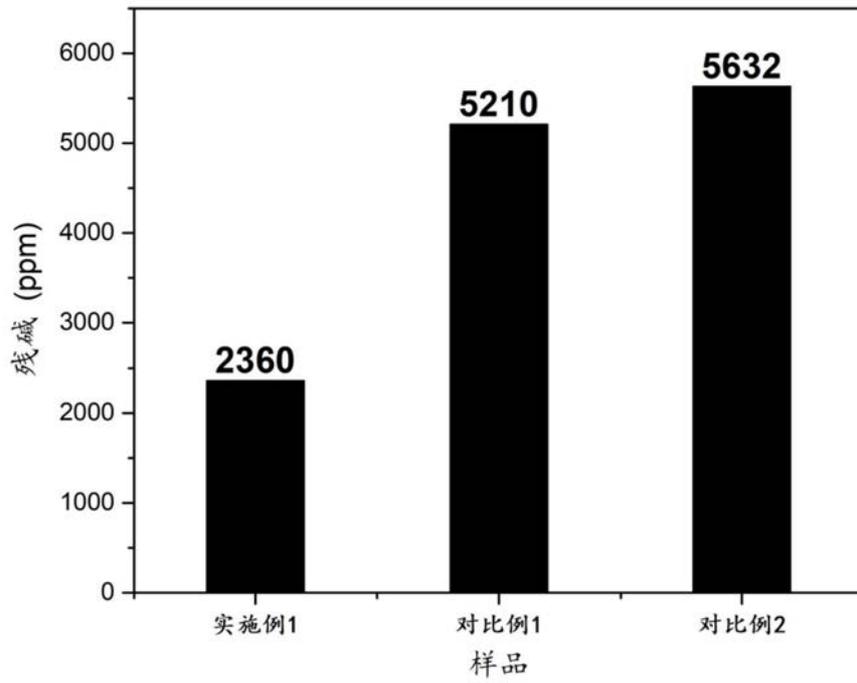


图5

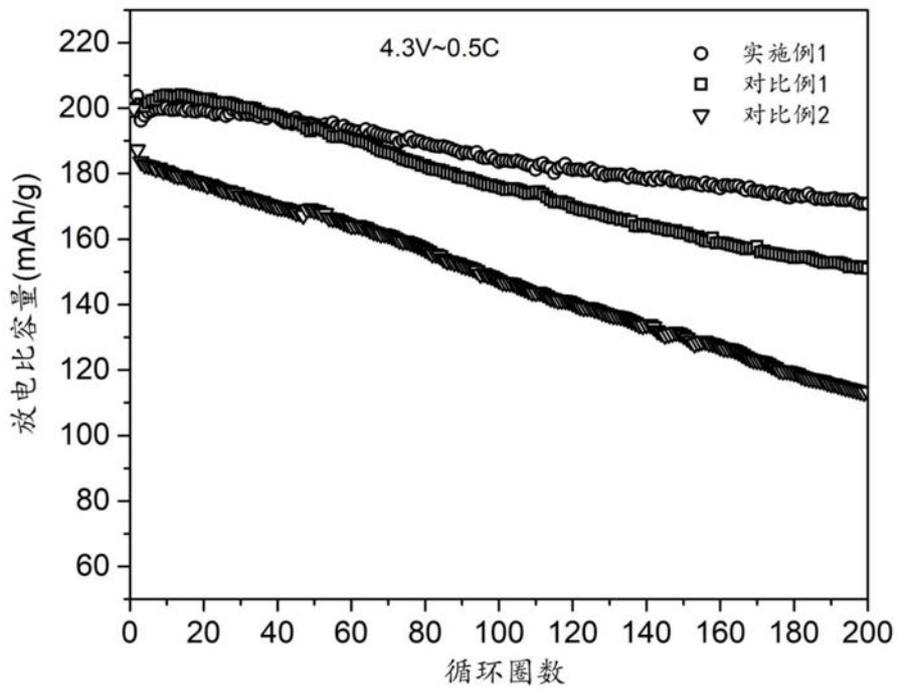


图6