



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114883567 A

(43) 申请公布日 2022.08.09

(21) 申请号 202210755613.0

(22) 申请日 2022.06.30

(71) 申请人 河南科隆新能源股份有限公司  
地址 453000 河南省新乡市科隆大道61号

(72) 发明人 王天伟 赵田 万传恒 徐云军  
程迪 吴向斐 栗晓静 陈丹凤

(74) 专利代理机构 新乡市挺立众创知识产权代  
理事务所(普通合伙) 41192  
专利代理师 林海

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

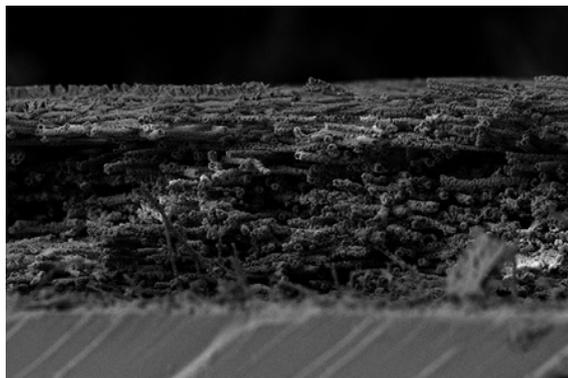
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种中空管状结构锂离子电池正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种中空管状结构锂离子电池正极材料及其制备方法和应用,静电纺丝法合成金属离子负载的纳米纤维;将金属离子负载的纳米纤维进行低温预氧化和高温碳化得到金属氧化物颗粒掺杂碳纳米纤维;将可溶性锂盐、镍盐、钴盐和锰盐配置成混合溶液;将金属氧化物颗粒掺杂碳纳米纤维加入混合溶液中,以金属氧化物颗粒掺杂碳纳米纤维为模板,利用水热法制备纤维状锂电池正极材料;通过高温裂解得到中空管状结构锂电池正极材料。该方法制备的中空管状结构锂电池正极材料不仅提高了锂离子电池的初始放电容量,并具有良好的倍率性能、循环性能和功率性能。



1. 一种中空管状结构锂离子电池正极材料,其特征在于,所述锂离子电池正极材料是中空管状结构,由直径为150-450纳米的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 颗粒相互连接构成,其中 $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $x+y+z=1$ 。

2. 如权利要求1所述的一种中空管状结构锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:在有机溶剂中配置聚合物溶液,将可溶性金属氧化物前驱体加入所述聚合物溶液中,得到纺丝液;将纺丝液进行静电纺丝得到金属离子负载的纳米纤维;所述金属氧化物前驱体是乙醇锌、锌酸四乙酯、钛酸四丁酯、钛酸正丙酯、钛酸四异丙酯、异丙醇钛、正丙醇锆、锆酸四丁酯、三乙醇铝、异丙醇铝、草酸铝、乙酸锆、醋酸锌、硝酸钴、硝酸铝、六水合硝酸钴、氯化锌、三氯化铝中的至少一种;

步骤二:将金属离子负载的纳米纤维首先低温下进行预氧化,之后进一步高温碳化得到金属氧化物颗粒掺杂的碳纳米纤维;其中预氧化温度280-400℃,碳化温度为700-1200℃;

步骤三:将可溶性镍盐、钴盐和锰盐溶于去离子水中,充分搅拌得到镍盐、钴盐和锰盐的混合盐溶液;然后再将可溶性锂盐溶于去离子水中,充分搅拌得到锂盐溶液;接着将镍盐、钴盐和锰盐的混合盐溶液加到锂盐溶液中,充分搅拌后,加入适量的NaClO溶液,搅拌,最终得到混合盐溶液;

步骤四:将步骤二中得到的金属氧化物颗粒掺杂的碳纳米纤维加入到步骤三中最终得到的混合盐溶液中,搅拌1-2小时,超声震动后倒入聚四氟乙烯内胆中,将聚四氟乙烯内胆密封到不锈钢反应釜中,在恒温鼓风烘箱中于180-250℃水热反应8-12 h,分别用去离子水和乙醇洗涤除去杂质残留物,最后在80-150℃条件下干燥8-12 h得到纤维状锂离子电池正极材料;

步骤五:将步骤四中得到的纤维状锂离子电池正极材料放置在管式炉中进行高温裂解,在空气氛围下迅速升温至300-700℃保温4-10 h得到包覆有N元素化合物的中空管状结构锂离子电池正极材料;其中N元素为锌、钛、锆、铝、钴中的一种或多种组合。

3. 如权利要求2所述的一种中空管状结构锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚氨酯中的至少一种。

4. 如权利要求3所述的一种中空管状结构锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中的至少一种。

5. 如权利要求2所述的一种中空管状结构锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤一中静电纺丝的工艺条件包括:挤出速率为0.1~2mL/h,电压为10~40kV,环境温度为0~50℃,湿度为50%以下。

6. 如权利要求2所述的一种中空管状结构锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述的金属氧化物颗粒掺杂的碳纳米纤维直径为150-300纳米。

7. 如权利要求1所述的一种中空管状结构锂离子电池正极材料在锂离子电池中的应用。

## 一种中空管状结构锂离子电池正极材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别涉及一种中空管状结构锂离子电池正极材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池由于容量高、使用寿命长、绿色环保等优点,已广泛应用于便携式电子产品和混合动力等大型动力电池中。在锂离子电池中,正极材料是决定锂离子电池性能的关键因素之一。而且,目前市场上可用的正极材料很难满足动力电池对高能量密度和高功率密度的需求。所以,锂离子电池正极材料的研究至关重要。锂离子电池三元正极材料相对磷酸铁锂材料有很多的优点,另外也弥补了镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂作为单一材料时的缺陷。因此三元材料被认为是最具有发展前景的锂离子电池正极材料。

[0003] 随着电动汽车的普遍应用,对锂离子电池的倍率性能提出了更高的要求,以实现快充技术。一维结构的电极材料可以在纵向上具有优异的电子传输,径向上减少离子扩散路径,从而获得优异的倍率性能。

[0004] 如申请号为201810517729.4专利中公开了一种阳离子掺杂三元正极材料纳米纤维的制备方法,此方法结合静电纺丝技术制备的一维三元正极材料为纳米线结构;如申请号为201810199720.3专利中公开了一种纤维抑制锂镍混排的高镍三元锂离子电池正极材料的方法,包括利用同轴静电纺丝得到中空多孔纤维,最终经烧结得到一维纳米线结构高镍三元正极材料;如申请号为201811459668.7专利中公开了TiO<sub>2</sub>纳米纤维包覆的锂离子电池三元正极材料制备方法及产品,该发明利用静电纺丝和高温裂解得到均匀孔道结构的TiO<sub>2</sub>纳米纤维,最终得到得到二氧化碳纤维包覆的锂离子电池三元材料。这些专利通过静电纺丝技术制备的锂离子电池正极材料都是一维纳米线结构,一维纳米线结构在充放电过程中,容易产生裂纹,不稳定。一维纳米线结构难以进一步提升正极材料的比表面积,从而影响其功率性能。一维纳米线结构的锂离子电池正极材料不能满足着市场需求,需要有更高容量,更高倍率和更高循环性能的锂离子电池正极材料。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术存在的不足,本发明提供一种中空管状结构锂离子电池正极材料及其制备方法和应用。本发明制备一种中空管状结构的锂离子电池正极材料,相比于一维纳米线锂离子电池正极材料,具有更大的比表面积,具有更稳定的结构,具有更高的容量,倍率和循环性能。

[0006] 本发明提供了一种中空管状结构锂离子电池正极材料,所述锂离子电池正极材料是中空管状结构,由直径为150-450纳米的LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>颗粒相互连接构成,其中0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, x+y+z=1。

[0007] 本发明还提供了上述的制备方法,包括以下步骤:

步骤一:在有机溶剂中配置聚合物溶液,将可溶性金属氧化物前驱体加入所述聚

合物溶液中,得到纺丝液;将纺丝液进行静电纺丝得到金属离子负载的纳米纤维;所述金属氧化物先驱体是乙醇锌、锌酸四乙酯、钛酸四丁酯、钛酸正丙酯、钛酸四异丙酯、异丙醇钛、正丙醇锆、锆酸四丁酯、三乙醇铝、异丙醇铝、草酸铝、乙酸锆、醋酸锌、硝酸钴、硝酸铝、六水合硝酸钴、氯化锌、三氯化铝中的至少一种。

[0008] 步骤二:将金属离子负载的纳米纤维首先低温下进行预氧化,之后进一步高温碳化得到金属氧化物颗粒掺杂的碳纳米纤维;其中预氧化温度280-400℃,碳化温度为700-1200℃

步骤三:将可溶性镍盐、钴盐和锰盐溶于去离子水中,充分搅拌得到镍盐、钴盐和锰盐的混合盐溶液;然后再将可溶性锂盐溶于去离子水中,充分搅拌得到锂盐溶液;接着将镍盐、钴盐和锰盐的混合盐溶液加到锂盐溶液中,充分搅拌后,加入适量的 NaClO溶液,搅拌,最终得到混合盐溶液。

[0009] 步骤四:将步骤二中得到的金属氧化物颗粒掺杂的碳纳米纤维加入到步骤三中最终得到的混合盐溶液中,搅拌1-2小时,超声震动后倒入聚四氟乙烯内胆中,将聚四氟乙烯内胆密封到不锈钢反应釜中,在恒温鼓风烘箱中于180-250℃水热反应8-12 h,分别用去离子水和乙醇洗涤除去杂质残留物,最后在80-150℃条件下干燥8-12 h得到纤维状锂离子电极正极材料。

[0010] 步骤五:将步骤四中得到的纤维状锂离子电极正极材料放置在管式炉中进行高温裂解,在空气氛围下迅速升温至 300-700℃保温4-10 h得到包覆有N元素化合物的中空管状结构锂离子电池正极材料;其中N元素为锌、钛、锆、铝、钴中的一种或多种组合。

[0011] 优选的,所述聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚氨酯中的至少一种。

[0012] 优选的,所述有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中的至少一种。

[0013] 优选的,所述步骤一中静电纺丝的工艺条件包括:挤出速率为0.1~2mL/h,电压为10~40kV,环境温度为0~50℃,湿度为50%以下。

[0014] 优选的,所述的金属氧化物颗粒掺杂的碳纳米纤维直径为150-300纳米。

[0015] 本发明还提供了上述中空管状结构锂离子电池正极材料在锂离子电池中的应用。

[0016] 本发明具有如下有益效果:

(1)通过静电纺丝技术与高温碳化结合制备了金属氧化物颗粒掺杂的碳纳米纤维。然后以金属氧化物颗粒掺杂的碳纳米纤维为模板,通过水热法结合高温裂解制备得到包覆有N元素化合物(其中N元素为锌、钛、锆、铝、钴中的一种或多种组合)的中空管状结构锂离子电池正极材料,其内部的预留空间和孔隙可减少Li<sup>+</sup>脱嵌过程中的体积应变,形成特定的Li<sup>+</sup>迁移通道;另外包覆的N元素化合物可以防止三元正极材料与电解液直接接触,阻止了循环过程中副反应的发生;高温裂解后残留的碳可以提高正极材料的导电性;所以本发明制备的中空管状结构锂离子电池正极材料可以极大提高锂离子电池的循环稳定性和倍率性能。

[0017] (2)相关测试表征显示,通过该方法制备的中空管状LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>三元正极材料是由LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>颗粒相互连接组成,其形貌均一。这种中空管状结构有利于电解液的充分和快速浸润,在锂离子的脱出和嵌入过程中提供了更短的扩散通道,从而提升了锂离子电池的倍率性能。另外中空管状构有利于改善循环过程中由于应力集中导致的颗粒破碎,从而改善循环性能。

## 附图说明

[0018] 图1是本发明实施例1中乙酸锆/PVP/PAN复合纳米纤维的扫描电镜SEM图；

图2是本发明实施例1中ZrO<sub>2</sub>包覆的中空管状结构三元锂离子电池正极材料的扫描电镜SEM图；

图3是本发明实施例1中ZrO<sub>2</sub>包覆的中空管状结构三元锂离子电池正极材料的截面扫描电镜SEM图；

图4是本发明实施例1中ZrO<sub>2</sub>包覆的中空管状结构三元锂离子电池正极材料的X射线衍射XRD图；

图5是实施例和对比例制备的正极材料组装的锂离子电池的循环对比图。

## 具体实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明做详细说明。

### [0020] 实施例1

本实施例的中空管状结构锂离子电池正极材料的具体制备过程如下：

步骤一 称取7.5g PVP和7.5g PAN溶于120ml的DMF中，于25℃下磁力搅拌直到聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈完全溶解，配成均相溶液，再加入22g的乙酸锆，磁力搅拌12h，得到纺丝溶液。将纺丝溶液装入到注射器中，喷丝头和接收装置间加20kV的高电压，喷丝头与接收板的距离是20cm，挤出速率为0.6mL/h，纺丝环境温度为15℃，湿度为30%，使溶液以无序状态直接沉积在接收板上，即得乙酸锆/PVP/PAN复合纳米纤维；测试结果见图1。

[0021] 步骤二 将步骤一中的乙酸锆/PVP/PAN复合纳米纤维；放在高温管式炉中进行热处理。首先，在空气氛围下以3℃/min的升温速率升温至300℃，保温2h，然后在氮气氛围下以5℃/min的升温速率升温至800℃均保持相应温度1h，冷却至室温，得到的C/ZrO<sub>2</sub>复合纳米纤维。

[0022] 步骤三 将氢氧化锂与硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰分别溶于去离子水中，在室温下充分搅拌30min使其完全溶解，得到锂盐溶液和镍、钴、锰盐混合盐溶液。将混合盐溶液加到锂盐溶液中，充分搅拌20min后，加入适量的NaClO，搅拌30min，最终得到混合盐溶液。其中Li<sup>+</sup>的浓度为4mol/L，镍：钴：锰摩尔百分比为50：20：30。

[0023] 步骤四 将步骤二中得到的C/ZrO<sub>2</sub>复合纳米纤维加入到步骤三中最终得到的混合盐溶液中，搅拌1小时，超声震动30分钟，倒入聚四氟乙烯内胆中，将聚四氟乙烯内胆密封到不锈钢反应釜中，在恒温鼓风烘箱中于200℃水热反应12h。分别用去离子水和乙醇洗涤3次除去杂质残留物，最后在100℃条件下干燥12h得C/ZrO<sub>2</sub>复合纳米纤维为核，三元正极材料为壳的纳米纤维材料。

[0024] 步骤五 将步骤四中干燥后的产物放置在管式炉中，在空气氛围下3-5℃迅速升温至450℃保温8小时，得到包覆有ZrO<sub>2</sub>的中空管状结构三元锂离子电池正极材料；场发射扫描电镜对其形貌进行测试，测试结果见图2和图3。

[0025] 以下将对本实施例的ZrO<sub>2</sub>包覆的中空管状结构三元锂离子电池正极材料进行结构和性能的表征：

图2和图3是采用场发射扫描电镜对ZrO<sub>2</sub>包覆的中空管状结构三元锂离子电池正极材料拍摄的SEM，可以看到一次颗粒均匀连接形成中空管状结构的纳米管结构。图4为本

实例制得的 $ZrO_2$ 的中空管状结构三元锂离子电池正极材料的X射线衍射谱图,说明锂离子电池三元正极材料的形成。

[0026] 将制备的锂离子电池三元正极材料制备成604062型软包电池,对其进行常规化成,化成电压3.0-4.3V,化成倍率为0.1C,其化成结果见表1。对化成后的电池进行倍率性能测试其结果见表1;对化成后的电池进行DCR测试其结果见表2;对化成后的电池循环性能测试;在恒温45℃下以3C倍率进行充放电,设置工步为循环1000周记录容量保持率,其结果见图5。

[0027] 实施例2:

本实施例的中空管状结构锂离子电池正极材料的具体制备过程如下:

步骤一 称取7.5g PVP和7.5g PAN溶于120ml的DMF中,于25℃下磁力搅拌直到聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈完全溶解,配成均相溶液,再加入 22g 的  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,磁力搅拌10h,得到纺丝溶液。将纺丝溶液装入到注射器中,喷丝头和接收装置间加20kV的高电压,喷丝头与接收板的距离是20cm,挤出速率为0.6mL/h,纺丝环境温度为15℃,湿度为30%,使溶液以无序状态直接沉积在接收板上,即得 $Zn(CH_3COO)_2/PVP/PAN$ 复合纳米纤维。

[0028] 步骤二 将步骤一中的 $Zn(CH_3COO)_2/PVP/PAN$ 复合纳米纤维;放在高温管式炉中进行热处理。首先,在空气氛围下以3℃/min的升温速率升温至300℃,保温2h,然后在氮气氛围下以5℃/min的升温速率升温至800℃均保持相应温度1h,冷却至室温,得到的C/ZnO复合纳米纤维。

[0029] 步骤三 氢氧化锂与硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰分别溶于去离子水中,在室温下充分搅拌30min使其完全溶解,分别得到锂盐溶液和镍、钴、锰混合盐溶液。将混合盐溶液加到锂盐溶液中,充分搅拌20min后,加入适量的NaClO, 搅拌30min, 最终得到混合盐溶液。其中 $Li^+$ 的浓度为4mol/L,镍:钴:锰摩尔百分比为50:20:30。

[0030] 步骤四 将步骤二中得到的C/ZnO复合纳米纤维加入到步骤三中最终得到的混合盐溶液中,搅拌1小时,超声震动30分钟,倒入聚四氟乙烯内胆密封到不锈钢反应釜中,在恒温鼓风烘箱中于 200℃水热反应 12 h。分别用去离子水和乙醇洗涤 3 次除去杂质残留物,最后在100℃条件下干燥12h得到以C/ZnO复合纳米纤维为核,三元正极材料为壳的纳米纤维材料。

[0031] 步骤五 将步骤四中干燥后的产物放置在管式炉中,在空气氛围下,升温至450℃保温 8小时,得到包覆有ZnO的中空管状结构三元锂离子电池正极材料。

[0032] 将制备的锂离子电池三元正极材料制备成604062型软包电池,对其进行常规化成,化成电压3.0-4.3V,化成倍率为0.1C,其化成结果见表1。对化成后的电池进行倍率性能测试其结果见表1;对化成后的电池进行DCR测试其结果见表2;对化成后的电池循环性能测试;在恒温45℃下以3C倍率进行充放电,设置工步为循环1000周记录容量保持率,其结果见图5。

[0033] 实施例3:

本实施例的中空管状结构锂离子电池正极材料的具体制备过程如下:

步骤一 步骤一称取7.5g PVP和7.5g PAN溶于120ml的DMF中,于25℃下磁力搅拌直到聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈完全溶解,配成均相溶液,再加入 22g 的异丙醇钛,磁力搅拌12h,得到纺丝溶液。将纺丝溶液装入到注射器中,喷丝头和接收装置间加20kV的高电

压,喷丝头与接收板的距离是20cm,挤出速率为0.6mL/h,纺丝环境温度为10℃,湿度为30%,使溶液以无序状态直接沉积在接收板上,即得异丙醇钛/PVP/PAN复合纳米纤维。

[0034] 步骤二 将步骤一中的异丙醇钛/PVP/PAN复合纳米纤维;放在高温管式炉中进行热处理。首先,在空气氛围下以3℃/min的升温速率升温至300℃,保温2h,然后在氮气氛围下以5℃/min的升温速率升温至800℃均保持相应温度1h,冷却至室温,得到的C/TiO<sub>2</sub>复合纳米纤维。

[0035] 步骤三 氢氧化锂与硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰分别溶于去离子水中,在室温下充分搅拌30min使其完全溶解,得到锂盐溶液和镍、钴、锰混合盐溶液。将混合盐溶液加到锂盐溶液中,充分搅拌20min后,加入适量的NaClO,搅拌30min,最终得到混合盐溶液。其中Li<sup>+</sup>的浓度为4mol/L,镍:钴:锰摩尔百分比为50:20:30。

[0036] 步骤四 将步骤二中得到的C/TiO<sub>2</sub>复合纳米纤维加入到步骤三中最终得到的混合盐溶液中,搅拌1小时,超声震动30min,倒入聚四氟乙烯内胆中,将聚四氟乙烯内胆密封到不锈钢反应釜中,在恒温鼓风烘箱中于200℃水热反应12h。分别用去离子水和乙醇洗涤3次除去杂质残留物,最后在100℃条件下干燥12h得C/TiO<sub>2</sub>复合纳米纤维为核,三元正极材料为壳的纳米纤维材料。

[0037] 步骤五 将步骤四中干燥后的产物放置在管式炉中,在空气氛围下5℃/min迅速升温至400℃保温6h,得到包覆有TiO<sub>2</sub>的中空管状结构三元锂离子电池正极材料。

[0038] 将制备的锂离子电池三元正极材料制备成604062型软包电池,对其进行常规化成,化成电压3.0-4.3V,化成倍率为0.1C,其化成结果见表1。对化成后的电池进行倍率性能测试其结果见表1;对化成后的电池进行DCR测试其结果见表2;对化成后的电池循环性能测试;在恒温45℃下以3C倍率进行充放电,设置工步为循环1000周记录容量保持率,其结果见图5。

[0039] 对比例1:

与实施例相对比,对比例1为静电纺丝法直接制备的纳米线状锂离子电池三元正极材料;

步骤一 将氢氧化锂与硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰溶解在DMF中,之后称取7.5g PVP和7.5g PAN溶于上述DMF中,于25℃下磁力搅拌直到聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈完全溶解,配成均相溶液,得到纺丝溶液。其中Li<sup>+</sup>的浓度为4mol/L,镍:钴:锰摩尔百分比为50:20:30。

[0040] 步骤二 将纺丝溶液装入到注射器中,喷丝头和接收装置间加20kV的高电压,喷丝头与接收板的距离是20cm,挤出速率为0.6mL/h,纺丝环境温度为10℃,湿度为30%,使溶液以无序状态直接沉积在接收板上,即得镍、钴、锰和锂金属离子共同负载的复合纳米纤维。

[0041] 步骤三 将步骤二中得到的镍、钴、锰和锂金属离子共同负载的复合纳米纤维放置在管式炉中,在空气氛围下5℃/min迅速升温至880℃保温10h,得到纳米线状锂离子电池三元材料为对比例1样品。

[0042] 将制备的锂离子电池三元正极材料制备成604062型软包电池,对其进行常规化成,化成电压3.0-4.3V,化成倍率为0.1C,其化成结果见表1。对化成后的电池进行倍率性能测试其结果见表1;对化成后的电池进行DCR测试其结果见表2;对化成后的电池循环性能测试;在恒温45℃下以3C倍率进行充放电,设置工步为循环1000周记录容量保持率,其结果见

图5。

[0043] 对比例2

与实施例相对比,对比例2为静电纺丝法,溶液法和高温煅烧结合制备的纳米线状锂离子电池三元正极材料;

步骤一 称取7.5g PVP和7.5g PAN溶于120ml的DMF中,于25℃下磁力搅拌直到聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈完全溶解,配成均相溶液,再加入 22g 的异丙醇钛,磁力搅拌12h,得到纺丝溶液。将纺丝溶液装入到注射器中,喷丝头和接收装置间加20kV的高电压,喷丝头与接收板的距离是20cm,挤出速率为0.6mL/h,纺丝环境温度为10℃,湿度为30%,使溶液以无序状态直接沉积在接收板上,即得异丙醇钛/PVP/PAN复合纳米纤维;将收集的产物在700℃高温下煅烧2h,获得具有孔道结构的TiO<sub>2</sub>纳米纤维。

[0044] 步骤二 氢氧化锂与硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰分别溶于去离子水中,在室温下充分搅拌30min使其完全溶解,得到锂盐溶液和镍、钴、锰混合溶液。将混盐溶液加到锂盐溶液中,充分搅拌20min后,最终得到混合溶液。其中 Li<sup>+</sup>的浓度为4mol/L,镍:钴:锰摩尔百分比为50:20:30。

[0045] 步骤三 将步骤一中的TiO<sub>2</sub>纳米纤维加入到步骤二中的溶液中,搅拌30min后超声分散10min,继续搅拌使得金属盐溶液能够充分浸润到TiO<sub>2</sub>纳米纤维的孔道结构中,将最后的反应液进行离心处理,并将最终产物在80℃烘箱中干燥过夜;室温下以3℃/min升温到850℃,保温12h后随炉冷却至室温,得到的粉体研磨后过300目筛,得到纳米线状结构的锂离子电池三元正极材料为对比例2样品。

[0046] 将制备的锂离子电池三元正极材料制备成604062型软包电池,对其进行常规化成,化成电压3.0-4.3V,化成倍率为0.1C,其化成结果见表1。对化成后的电池进行倍率性能测试其结果见表1;对化成后的电池进行DCR测试其结果见表2;对化成后的电池循环性能测试;在恒温45℃下以3C倍率进行充放电,设置工步为循环1000周记录容量保持率,其结果见图5。

[0047] 对比例2中,将静电纺丝的纳米纤维,经过简单的煅烧得到TiO<sub>2</sub>纳米纤维,之后经过溶解浸泡,离心,高温煅烧后得到的为纳米线状结构的锂离子电池三元正极材料。而实施例3中,将静电纺丝的纳米纤维通过两步煅烧制备C/TiO<sub>2</sub>复合纳米纤维,然后以为C/TiO<sub>2</sub>复合纳米纤维为模板经过水热法合成以C/TiO<sub>2</sub>复合纳米纤维为核,三元正极材料为壳的纳米纤维材料,之后经过高温煅烧去除复合纳米纤维,得到具有管状结构的三元正极材料。管状结构相比于线状机构具有更大的比表面积,减少离子扩散路径,从而获得优异的倍率性能和功率性能。

[0048] 表一

		实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
0.1C 放电比容量 (mAh/g)		182.31	181.80	181.60	179.81	180.21
倍率放电比容量 (mAh/g)	1C	172	170	171	168	169
	5C	165	163	164	158	160
	10C	157	159	156	149	152
倍率放电容量保持率 (%)	5C/1C	95.9	95.9	94.7	94.0	94.6
	10C/1C	91.3	93.5	91.2	88.7	89.9

表二

		实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
DCR 性能测试 (mΩ)	50%SOC@25℃	48.9	50.4	52.9	55.3	54.5
	10%SOC@25℃	70.5	72.5	75.5	79.6	77.4
	50%SOC@-20℃	98.3	96.7	102.4	108.4	104.3

表一中的0.1C放电克容量表示,实施例一、二、三制备的中空管状三元正极材料与对比例一、对比例二相比,具有更高的初始放电克容量;同时表一中,其倍率性能表示,三个实施例与两个对比例相比具有更好的倍率性能;表二中的DCR数据可以看出,实施例样品具有更低的DCR值;这是因为中空管状结构缩短了锂离子的扩散路径,有利于锂离子的快速传输,因此相对于对比例,实施例的初始克容量、倍率性能和DCR性能都有所提升。图5是实施例与对比例制备的正极材料所组装的锂离子电池的循环容量保持率,可以看出实施例制备的材料具有更好地循环性能。

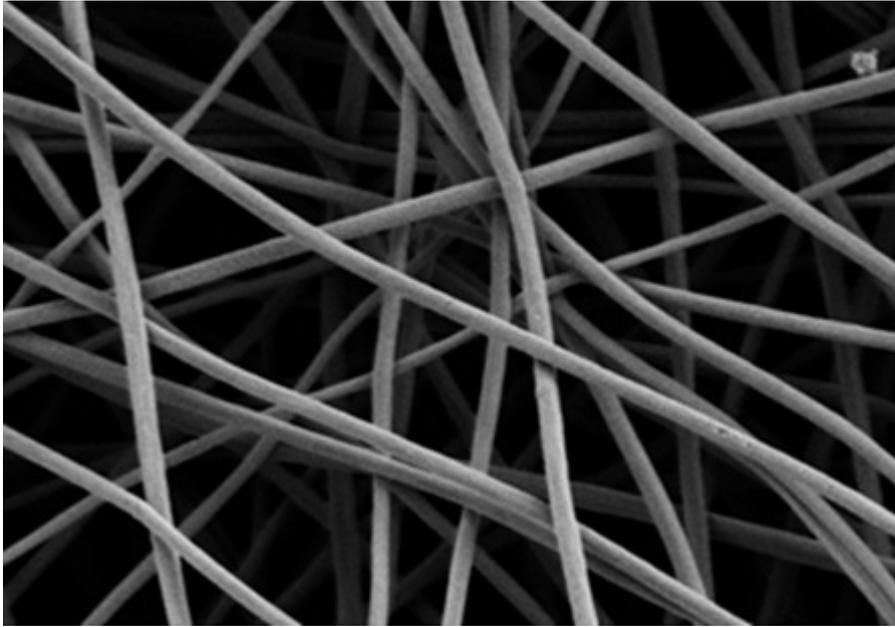


图 1

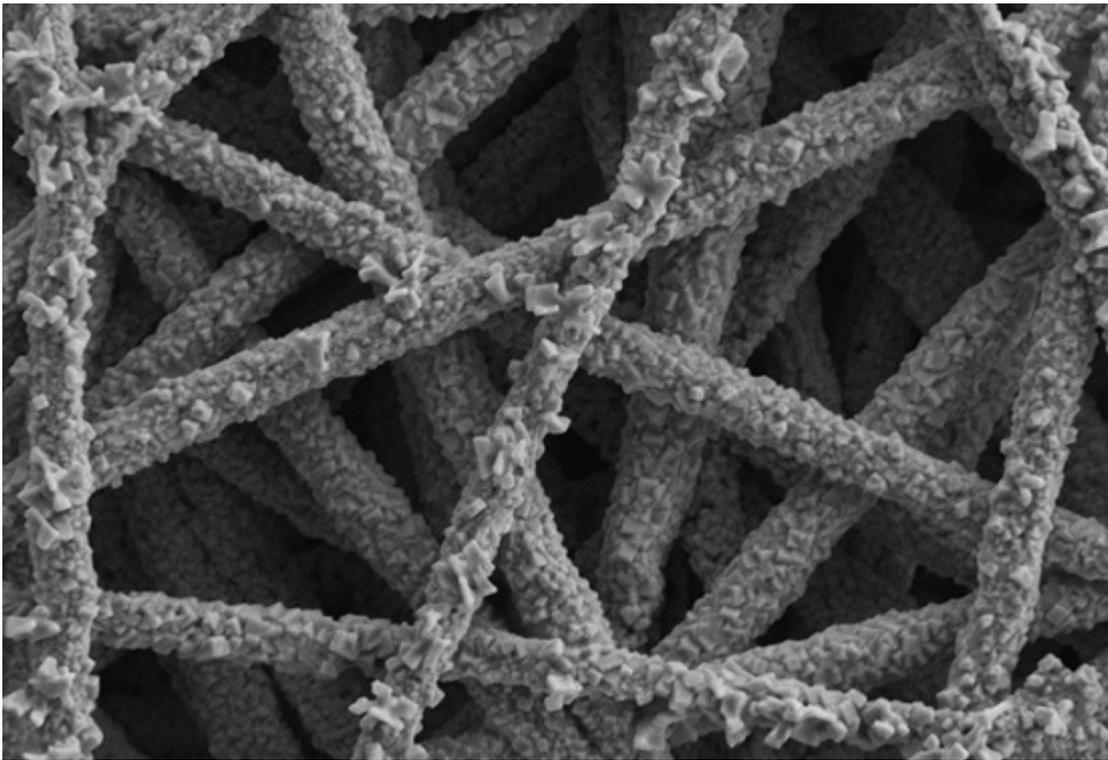


图 2

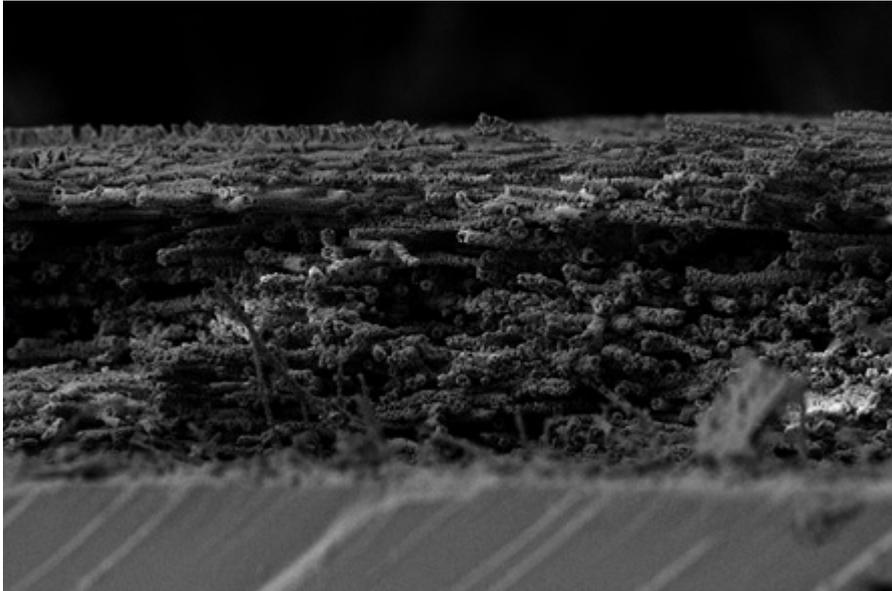


图 3

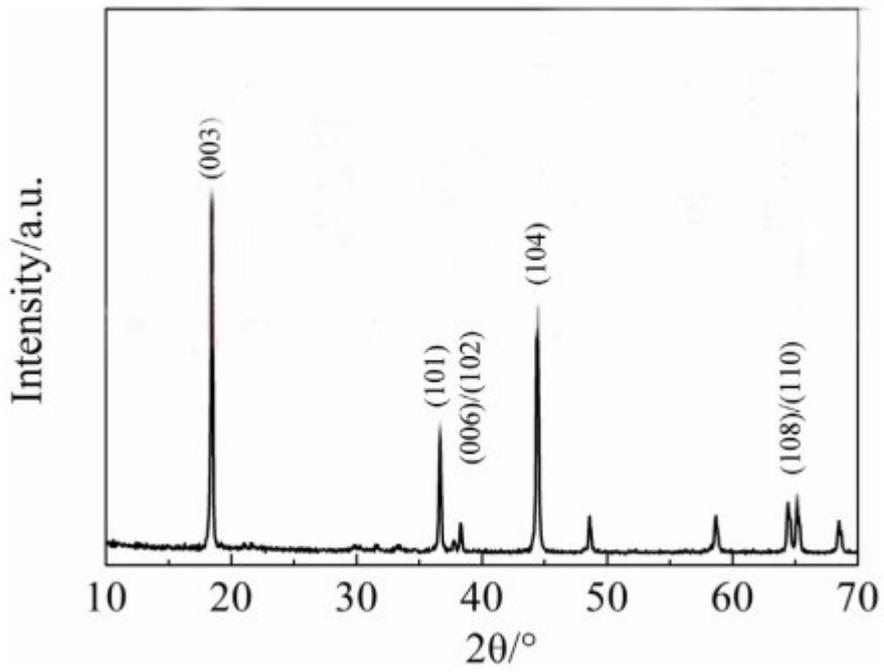


图 4

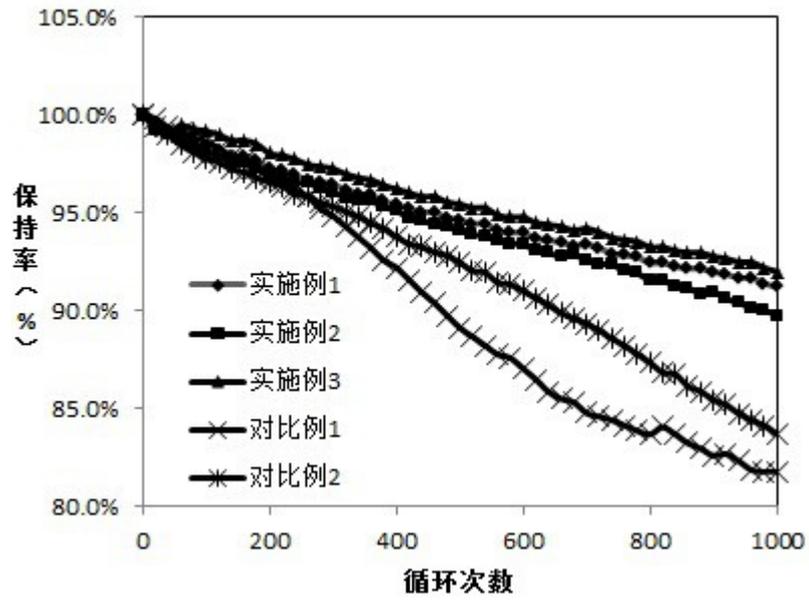


图 5