



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102544446 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201010619901. 0

W0 2007/092102 A2, 2007. 08. 16, 全文 .

(22) 申请日 2010. 12. 29

EP 1267431 A1, 2002. 12. 18, 说明书第  
50-53 段, 第 78-81 段, 第 96 段 .

(73) 专利权人 清华大学

审查员 苏佳

地址 100084 北京市海淀区清华大学清  
华 - 富士康纳米科技研究中心 401 室  
专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

(72) 发明人 黄贤坤 何向明 姜长印 王丹  
高剑 李建军

(51) Int. Cl.

H01M 4/1397(2010. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

(56) 对比文件

EP 1267431 A1, 2002. 12. 18, 说明书第  
50-53 段, 第 78-81 段, 第 96 段 .

CN 101764209 A, 2010. 06. 30, 说明书第 5  
段, 12 段和 39 段 .

CN 101764207 A, 2010. 06. 30, 说明书第 8  
段 .

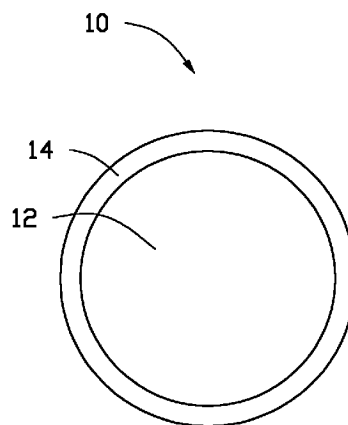
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

负极复合材料及其制备方法, 以及锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及一种负极复合材料, 其包括负极活性材料颗粒, 其中, 进一步包括包覆于该负极活性材料颗粒表面的掺杂磷酸铝层, 该掺杂磷酸铝层的材料是半导体性掺杂的磷酸铝。本发明也涉及一种所述负极复合材料的制备方法及应用该负极复合材料的锂离子电池。



1. 一种锂离子电池负极复合材料的制备方法,其包括:

提供三价铝源及掺杂元素源,将该三价铝源和该掺杂元素源加入溶剂中以形成含三价铝离子及掺杂离子的溶液;

将待包覆的负极活性材料颗粒加入该含三价铝离子及掺杂离子的溶液中,使负极活性材料颗粒的表面均匀附着该三价铝离子及掺杂离子,形成一混合物,其中该含三价铝离子及掺杂离子的溶液的体积与该负极活性材料颗粒的体积比为 1:10 至 1:40;

将磷酸根源溶液加入该混合物进行反应,使该负极活性材料颗粒的表面形成一厚度均匀且连续的掺杂磷酸铝层,该掺杂磷酸铝层的材料是半导体性掺杂的磷酸铝;

热处理该表面具有掺杂磷酸铝层的负极活性材料颗粒。

2. 如权利要求 1 所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于,在所述待包覆的负极活性材料颗粒加入该含三价铝离子及掺杂离子的溶液的步骤中,进一步控制该负极活性材料颗粒的加入量,使混合物呈糊状。

3. 如权利要求 1 所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于,该溶剂为挥发性有机溶剂,该挥发性有机溶剂为乙醇、丙酮、二氯乙烷和氯仿中一种或者几种的混合。

4. 如权利要求 1 所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于,所述三价铝源为硝酸铝或亚硝酸铝。

5. 如权利要求 1 所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于,所述掺杂元素源为二价掺杂元素源或四价掺杂元素源。

6. 如权利要求 1 所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于,所述磷酸根源溶液包括水及溶解于水的磷酸氨盐或磷酸。

7. 如权利要求 1 所述的锂离子电池负极复合材料的制备方法,其特征在于,该含三价铝离子及掺杂离子的溶液的体积与该负极活性材料颗粒的体积比为 1:10 至 1:20。

8. 一种采用权利要求 1~7 任一制备方法得到的锂离子电池负极复合材料,其包括负极活性材料颗粒,其特征在于,进一步包括包覆于该负极活性材料颗粒表面的掺杂磷酸铝层,该掺杂磷酸铝层的材料是半导体性掺杂的磷酸铝,该掺杂磷酸铝层厚度均匀且连续。

9. 如权利要求 8 所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于,该掺杂磷酸铝层在该负极复合材料中的质量百分比为 0.1% 至 3%。

10. 如权利要求 8 所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于,该掺杂磷酸铝层的材料由化学式  $Al_{1-n}M_nPO_4$  表示,其中 M 为掺杂元素且价态为 +2 价或 +4 价,并且  $0 < n < 1$ 。

11. 如权利要求 10 所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于, $0.01 \leq n \leq 0.2$ 。

12. 如权利要求 10 所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于,所述 M 为 Be、Cd、Ni、Fe、Cu 及 Mg 中的一种或者几种。

13. 如权利要求 10 所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于,所述 M 为 V、Nb、Ta、Ti 及 Zr 中的一种或者几种。

14. 如权利要求 8 所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于,该掺杂磷酸铝层的厚度为 5 纳米至 20 纳米。

15. 如权利要求 8 所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于,该掺杂磷酸铝层为原位生成在该负极活性材料颗粒表面。

16. 如权利要求 8 所述的锂离子电池负极复合材料,其特征在于,所述负极活性材料颗粒为非掺杂钛酸锂颗粒或掺杂钛酸锂颗粒,该掺杂钛酸锂颗粒由化学式  $\text{Li}_{(4-g)}\text{A}_g\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  或  $\text{Li}_4\text{A}_h\text{Ti}_{(5-h)}\text{O}_{12}$  表示,其中  $0 < g \leq 0.33$ ,  $0 < h \leq 0.5$ , A 选自碱金属元素、碱土金属元素、第 13 族元素、第 14 族元素、过渡族元素及稀土元素中的一种或多种。

17. 一种锂离子电池,包括正极以及负极,其特征在于,该负极包括如权利要求 8 ~ 16 所述的负极复合材料。

## 负极复合材料及其制备方法, 以及锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种负极复合材料及其制备方法, 以及锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池主要由电极、隔膜以及电解液构成。其中, 锂离子电池的发展很大程度上取决于电极活性材料性能的提高。目前, 锂离子电池的正极活性材料主要有钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ )、镍酸锂 ( $\text{LiNiO}_2$ )、锰酸锂 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 以及铁酸锂 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 等; 负极活性材料主要是碳材料、钛酸锂 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 等。为提高锂离子电池电极活性材料的性能, 对锂离子电池电极活性材料的颗粒表面采用其它材料形成包覆, 是对电极活性材料进行改性的常用方法。现有技术已表明, 在钴酸锂或其它电极活性物质颗粒表面包覆磷酸铝可提高锂离子电池电极的热稳定性 (请参阅文献“Correlation between  $\text{AlPO}_4$  nanoparticle coating thickness on  $\text{LiCoO}_2$  cathode and thermal stability” J. Cho, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2807-2811 及专利号为 7, 326, 498 的美国专利)。

[0003] 然而, 由于磷酸铝自身导电性较差, 因此, 上述电极活性材料的导电性也会因磷酸铝的包覆而有所降低。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此, 确有必要提供一种导电性有所改善的具有较高热稳定性的负极复合材料及其制备方法, 以及应用该负极复合材料的锂离子电池。

[0005] 一种负极复合材料, 其包括负极活性材料颗粒, 其中, 进一步包括包覆于该负极活性材料颗粒表面的掺杂磷酸铝层, 该掺杂磷酸铝层的材料是半导体性掺杂的磷酸铝。

[0006] 一种负极复合材料的制备方法, 其包括: 提供三价铝源及掺杂元素源, 将该三价铝源和该掺杂元素源加入溶剂中以形成含三价铝离子及掺杂离子的溶液; 将待包覆的负极活性材料颗粒加入该含三价铝离子及掺杂离子的溶液中, 形成一混合物; 将磷酸根源溶液加入该混合物进行反应, 使该负极活性材料颗粒的表面形成一掺杂磷酸铝层, 该掺杂磷酸铝层的材料是半导体性掺杂的磷酸铝; 热处理该表面具有掺杂磷酸铝层的负极活性材料颗粒。

[0007] 一种锂离子电池, 包括正极以及负极, 其中, 该负极包括上述负极复合材料。

[0008] 相较于现有技术, 本发明的掺杂磷酸铝层的材料是半导体性掺杂的磷酸铝, 使经过掺杂后的磷酸铝成为具有电子导电机制或空穴导电机制的半导体, 大大提高了导电性, 因此, 与现有的具有磷酸铝包覆层的复合电极材料相比, 所述具有掺杂磷酸铝包覆层的复合电极材料具有更好的导电性。

### 附图说明

[0009] 图 1 为本发明实施例提供的锂离子电池电极复合材料的结构示意图。

[0010] 图 2 为本发明实施例提供的锂离子电池电极复合材料的制备流程图。

[0011]	主要元件符号说明	
[0012]	电极复合材料	10
[0013]	电极活性材料颗粒	12
[0014]	掺杂磷酸铝层	14

### 具体实施方式

[0015] 下面将结合附图及具体实施例对本发明提供的电极复合材料颗粒及其制备方法、以及应用该电极复合材料的锂离子电池进行详细说明。

[0016] 请参阅图 1 及图 2, 本发明实施例提供一种锂离子电池电极复合材料 10, 其包括电极活性材料颗粒 12 及包覆于该电极活性材料颗粒 12 表面的掺杂磷酸铝层 14。该掺杂磷酸铝层 14 的材料是半导体性掺杂的磷酸铝。该掺杂磷酸铝层 14 具有半导体性。

[0017] 该掺杂磷酸铝层 14 具有半导体性是指通过对磷酸铝进行半导体性掺杂使掺杂磷酸铝层 14 的自由电子浓度高于空穴浓度、或空穴浓度高于自由电子浓度, 从而使掺杂磷酸铝层 14 显半导体性。

[0018] 该掺杂磷酸铝层 14 的材料由化学式  $Al_{1-n}M_nPO_4$  表示, 其中 M 为掺杂元素, 该 M 掺杂元素的选择需满足能掺杂到磷酸铝的晶格中, 具体为, 该 M 掺杂元素的原子半径需与铝原子的原子半径相近, 不能大于铝原子的原子半径太多。该 M 掺杂元素的价态优选为 +2 价或 +4 价, 并且  $0 < n < 1$ 。另外, M 的掺杂量优选为 1%~20%, 即  $0.01 \leq n \leq 0.2$ 。所述 M 可为 +2 价的金属元素, 如 Be、Cd、Ni、Fe、Cu 及 Mg 中的一种或者几种, 也可为 +4 价的金属元素, 如 V、Nb、Ta、Ti 及 Zr 中的一种或者几种等。所述 +2 价的掺杂元素可使磷酸铝的空穴浓度大于自由电子的浓度, 从而使掺杂后的磷酸铝成为空穴导电机制的 P 型半导体, 所述 +4 价的掺杂元素可使磷酸铝的电子浓度大于空穴的浓度, 从而使掺杂后的磷酸铝成为电子导电机制的 N 型半导体, 因此, 所述 +2 价或 +4 价元素的掺杂均可使掺杂后的磷酸铝成为半导体, 从而提高了该磷酸铝的导电性。

[0019] 所述掺杂磷酸铝层 14 具有均匀的厚度、且呈连续的层状形态。该掺杂磷酸铝层 14 在该电极复合材料 10 中的质量百分比为 0.1% 至 3%。该掺杂磷酸铝层 14 的厚度优选为 5 纳米至 20 纳米。该掺杂磷酸铝层 14 为原位生成在该电极活性材料颗粒 12 的表面。进一步地, 在该掺杂磷酸铝层 14 与该电极活性材料颗粒 12 间的界面处可能形成界面扩散。

[0020] 所述电极活性材料颗粒 12 可为正极活性材料颗粒或负极活性材料颗粒, 当所述电极活性材料颗粒 12 为正极活性材料颗粒时, 所述电极复合材料 10 为正极复合材料, 当所述电极活性材料颗粒 12 为负极活性材料颗粒时, 所述电极复合材料 10 为负极复合材料。所述正极活性材料颗粒可以为未掺杂或掺杂的尖晶石结构的锰酸锂、层状锰酸锂、镍酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂、锂镍锰氧化物及锂镍钴锰氧化物中的一种或多种。具体地, 该尖晶石结构的锰酸锂可以由化学式  $Li_xMn_{2-y}L_yO_4$  表示, 该镍酸锂可以由化学式  $Li_xNi_{1-y}L_yO_2$  表示, 该钴酸锂的化学式可以由  $Li_xCo_{1-y}L_yO_2$  表示, 该层状锰酸锂的化学式可以由  $Li_xMn_{1-y}L_yO_2$ , 该磷酸铁锂的化学式可以由  $Li_xFe_{1-y}L_yPO_4$  表示, 该锂镍锰氧化物的化学式可以由  $Li_xNi_{0.5+z-a}Mn_{1.5-z-b}L_aR_bO_4$  表示, 该锂镍钴锰氧化物的化学式可以由  $Li_xNi_cCo_dMn_eL_fO_2$  表示, 其中  $0.1 \leq x \leq 1.1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1.5, 0 \leq a-z < 0.5, 0 \leq b+z < 1.5, 0 < c < 1, 0 < d < 1, 0 < e < 1, 0 \leq f \leq 0.2, c+d+e+f = 1$ 。L 和 R 选自碱金属元素、碱土金

属元素、第 13 族元素、第 14 族元素、过渡族元素及稀土元素中的一种或多种,优选地, L 和 R 选自 Mn、Ni、Cr、Co、V、Ti、Al、Fe、Ga、Nd 及 Mg 中的至少一种。所述负极材料可以为钛酸锂、石墨、有机裂解碳及中间相碳微球 (MCMB) 中的一种或多种。该钛酸锂为非掺杂的钛酸锂或掺杂的钛酸锂,该非掺杂的钛酸锂或掺杂的钛酸锂具有尖晶石结构。具体地,该非掺杂的钛酸锂的化学式为  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 该掺杂的钛酸锂的化学式  $\text{Li}_{(4-g)}\text{A}_g\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  或  $\text{Li}_4\text{A}_h\text{Ti}_{(5-h)}\text{O}_{12}$  表示,其中  $0 < g \leq 0.33$ , 且  $0 < h \leq 0.5$ , A 选自碱金属元素、碱土金属元素、第 13 族元素、第 14 族元素、过渡族元素及稀土元素中的一种或多种,优选为 Mn、Ni、Cr、Co、V、Al、Fe、Ga、Nd、Nb 及 Mg 中的至少一种。

[0021] 上述掺杂磷酸铝层 14 可以在隔绝锂离子电池电解液与电极活性材料颗粒 12 之间的电子迁移的同时使锂离子通过,从而一方面避免了锂离子电池电极与电解液之间的副反应,提高了电池的热稳定性,另一方面,由于所述掺杂磷酸铝层 14 相较于磷酸铝具有较好的导电性,从而进一步提高了现有的磷酸铝包覆的电极活性材料颗粒 12 的导电性。

[0022] 本发明实施例提供一种上述电极复合材料 10 的制备方法,其包括以下步骤:

[0023] 步骤一,提供三价铝源及掺杂元素源,将该三价铝源和该掺杂元素源加入溶剂中以形成含三价铝离子及掺杂离子的溶液;

[0024] 步骤二,将待包覆的电极活性材料颗粒加入该含三价铝离子及掺杂离子的溶液中,形成一混合物;

[0025] 步骤三,将磷酸根源溶液加入该混合物进行反应,使该电极活性材料颗粒的表面形成一掺杂磷酸铝层,该掺杂磷酸铝层的材料是半导体性掺杂的磷酸铝;以及

[0026] 步骤四,热处理该表面具有掺杂磷酸铝层的电极活性材料颗粒。

[0027] 在上述步骤一中,该溶剂选择为使三价铝源解离形成  $\text{Al}^{3+}$ , 并可使掺杂元素源解离形成掺杂元素的离子即可。该溶剂可为水或者易挥发性有机溶剂,优选地,该溶剂为挥发性有机溶剂,如乙醇、丙酮、二氯乙烷和氯仿中一种或者几种的混合。相对于采用水作为溶剂,以有机溶剂如乙醇作为溶剂,可以避免在步骤二中电极活性材料颗粒与水反应使电极活性材料的性能降低。所述三价铝源及掺杂元素源可溶于上述溶剂中,并且与步骤三中的磷酸根源反应生成掺杂磷酸铝,该除掺杂磷酸铝外的副产物可通过加热方式去除。该三价铝源可为硝酸铝、或亚硝酸铝等。该掺杂元素源中的掺杂元素可为二价或四价,所述二价掺杂元素源为硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸镁 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铜 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) 或硝酸亚铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ), 所述四价掺杂元素源为硝酸钒 ( $\text{V}(\text{NO}_3)_4$ )、硝酸铌 ( $\text{Nb}(\text{NO}_3)_4$ )、或硝酸锆 ( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ )。

[0028] 在上述步骤二中,该电极活性材料颗粒不溶于上述含三价铝离子及掺杂离子的溶液中,两者为固液混合,目的是在该电极活性材料颗粒的表面均匀附着一层  $\text{Al}^{3+}$  和掺杂元素的离子。由于  $\text{Al}^{3+}$  和掺杂元素的离子以离子形式在溶液中存在,可以均匀的附着于电极活性材料颗粒的表面,对该电极活性材料颗粒形成原子级的包覆。进一步地,可控制该电极活性材料颗粒的加入量,该电极活性材料颗粒与上述溶液的比例可控制为使该溶液能够覆盖该电极活性材料颗粒的表面即可,使得到的混合物呈糊状。形成糊状混合物的目的主要是为了控制溶液的加入量刚好够在电极活性材料颗粒表面形成一掺杂磷酸铝包覆层。具体地,该溶液的体积与该电极活性材料颗粒的体积比约为 1 : 10 至 1 : 40, 优选为 1 : 10 至 1 : 20。该电极活性材料颗粒的粒径优选为小于 20 微米。该溶液的加入量可通过需要形

成的掺杂磷酸铝包覆层占电极复合材料的质量百分比加以确定,优选地,该掺杂磷酸铝包覆层在该电极复合材料中的质量百分比为 0.1%至 3%。

[0029] 进一步地,当将所述电极活性材料颗粒加入上述溶液中后,为形成均匀的糊状混合物,使  $Al^{3+}$  和掺杂元素离子均匀地附着在所述电极活性材料颗粒的表面,可搅拌所述混合物,该具体的搅拌方式不限,可为磁力搅拌或机械搅拌。另外,当所述溶液中的溶剂为挥发性有机溶剂时,为避免有机溶剂的挥发,可在所述搅拌过程中不断加入所述有机溶剂以补充挥发的有机溶剂,并保持所述混合物呈糊状。

[0030] 在上述步骤三中,该磷酸根源溶液可选择为含有磷酸根离子的溶液并可与上述步骤一中的三价铝源及掺杂元素源反应形成掺杂磷酸铝,且使形成的副产物可在步骤四中去除,该磷酸根离子可以为正磷酸根离子 ( $PO_4^{3-}$ )、磷酸二氢根离子 ( $H_2PO_4^-$ ) 及磷酸一氢根离子 ( $HPO_4^{2-}$ ) 中的一种或几种的混合。该磷酸根源溶液包括水作为溶剂,以及溶解于该溶剂的可溶性磷酸根源,如磷酸 ( $H_3PO_4$ ) 或磷酸氨盐。该磷酸氨盐包括磷酸二氢铵 ( $NH_4H_2PO_4$ )、磷酸氢二铵 ( $(NH_4)_2HPO_4$ ) 及磷酸三铵 ( $(NH_4)_3PO_4$ ) 中的一种或几种的混合。此外,为避免水对所述电极活性材料颗粒性能的影响,可使水尽量少,仅需使水能够完全溶解所述磷酸根源溶液即可。

[0031] 该磷酸根源溶液加入至所述糊状混合物时,该磷酸根离子与附着于电极活性材料颗粒表面的  $Al^{3+}$  和掺杂元素离子反应,从而在电极活性材料颗粒表面原位形成一层均匀的掺杂磷酸铝层。优选地,该磷酸根源溶液可以逐滴加入该糊状混合物,并加以搅拌,从而使该磷酸根离子与该  $Al^{3+}$  和掺杂元素离子能够在该电极活性材料颗粒表面均匀的反应。该磷酸根源溶液的加入量可通过需要形成的掺杂元素离子的磷酸铝包覆层占电极复合材料颗粒的质量百分比加以确定。

[0032] 在上述步骤四中,该热处理的目的是使该掺杂磷酸铝层与电极活性材料颗粒在界面处更好的结合,形成电极复合材料,并去除残留的溶剂及在步骤三中生成掺杂磷酸铝时的反应副产物,如硝酸铵。通过该热处理,在掺杂磷酸铝层与电极活性材料颗粒界面处可能形成界面扩散。该热处理温度可以为 400℃至 800℃。该热处理的时间优选为 0.5 至 2 小时。

[0033] 由于本方法先将电极活性材料颗粒加入到含三价铝离子及掺杂离子的溶液中,再在该溶液中加入可以与铝离子和掺杂元素离子反应生成掺杂磷酸铝的磷酸根源溶液,从而在电极活性材料颗粒表面原位生成一层连续的掺杂磷酸铝层。由于液相的溶液与固相的电极活性材料颗粒进行混合,可以先使铝离子和掺杂元素离子均匀的包覆在该电极活性材料颗粒的表面,因此,原位反应后由铝离子和掺杂元素离子生成的掺杂元素离子的磷酸铝沉淀也能够更均匀包覆在该电极活性材料颗粒的表面。与先合成磷酸铝颗粒,再通过吸附作用使磷酸铝颗粒吸附到电极活性材料颗粒表面的方式相比较,本方法避免了由于固固混合产生的吸附不均匀,导致磷酸铝包覆不均的现象,适合大规模工业化应用。另外,本方法可在电极活性材料颗粒表面生成一层厚度均匀且连续的掺杂元素离子的磷酸铝层,而非将磷酸铝颗粒堆积在电极活性材料颗粒表面。该掺杂元素离子的磷酸铝层可以在隔绝电解液与电极活性材料之间的电子迁移的同时使离子通过,从而在完成锂离子的嵌入和脱出的同时避免电解液在较高或较低电压下分解,因此使该电极活性材料颗粒可以在较高或较低电压下具有更好的电池电化学性能及容量保持性能。另外,由于,本发明的掺杂磷酸铝层中的磷

酸铝进行了半导体性掺杂,使经过掺杂后的磷酸铝成为具有电子导电机制或空穴导电机制的半导体,大大提高了导电性,因此,所述具有掺杂磷酸铝包覆层的复合电极材料具有更好的导电性。

[0034] 本发明实施例进一步提供一种锂离子电池,该锂离子电池包括正极、负极、以及位于该正极及负极之间的非水电解质。该正极包括正极集流体及设置在该正极集流体表面的正极材料层,该负极包括负极集流体及设置在该负极集流体表面的负极材料层。

[0035] 上述锂离子电池的结构中除负极材料层不同于现有技术中的负极材料层外,其他元件的材料均可从现有技术中选择。

[0036] 该负极材料层包括由上述大量钛酸锂复合材料颗粒组成的钛酸锂复合材料、导电剂以及粘结剂均匀混合形成。

[0037] 实施例

[0038] 本实施例中,所述锂离子电池电极复合材料 10 为负极复合材料,该负极复合材料为钛酸锂复合材料。其中,所述电极活性材料颗粒 12 为未经掺杂的钛酸锂颗粒,所述掺杂磷酸铝层 14 的成分为  $Al_{0.95}Ni_{0.05}PO_4$ 。该掺杂磷酸铝层 14 的厚度为 10 纳米,且在该电极复合材料 10 中的质量百分比为 1%。

[0039] 上述钛酸锂复合材料的制备过程中,先将硝酸铝和硝酸镍在乙醇中溶解形成含三价铝离子及镍离子的溶液,其中硝酸铝和硝酸镍按照 Al : Ni 为 0.95 : 0.05 的摩尔量进行称取。上述含三价铝离子及镍离子的溶液的体积为 30 毫升,摩尔浓度为 0.16 摩尔 / 升。该钛酸锂颗粒的加入量为 100g。该磷酸根源溶液为  $(NH_4)_2HPO_4$  水溶液。该热处理温度为 400℃。

[0040] 另外,本领域技术人员还可在本发明精神内做其他变化,当然,这些依据本发明精神所做的变化,都应包含在本发明所要求保护的范围之内。



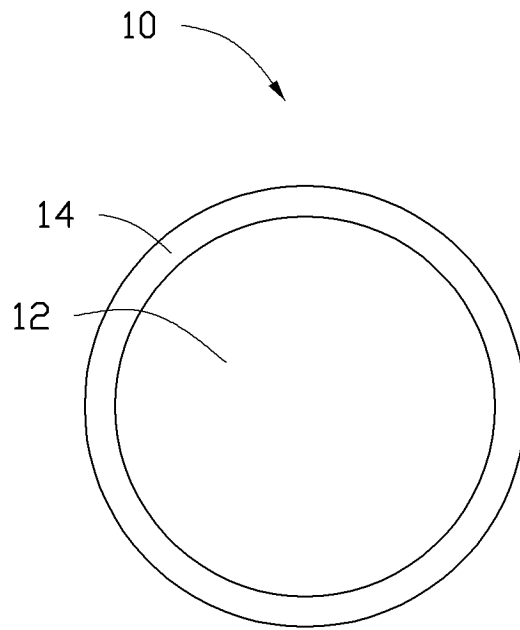


图 1

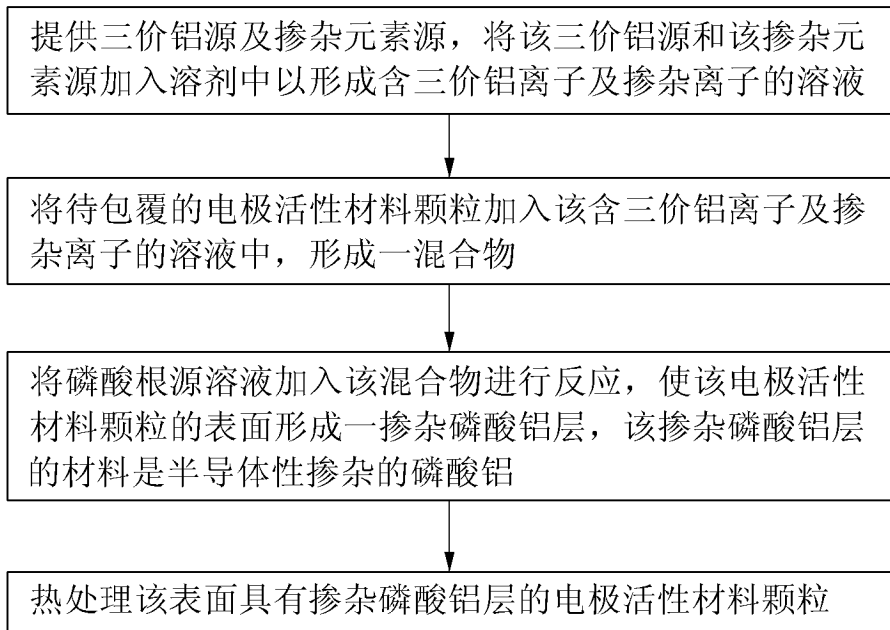


图 2