

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510015096. X

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

C01D 15/00 (2006.01)

C01G 45/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100342568C

[22] 申请日 2005.9.15

[21] 申请号 200510015096. X

[73] 专利权人 河北工业大学

地址 300130 天津市红桥区丁字沽光荣道
8 号

[72] 发明人 韩恩山 朱令之 李 鹏 张会情
阮艳莉 常 亮 张西慧

[56] 参考文献

CN1545159A 2004.11.10

CN1389939A 2003.1.8

CN1612378A 2005.5.4

CN1614801A 2005.5.11

审查员 刘以成

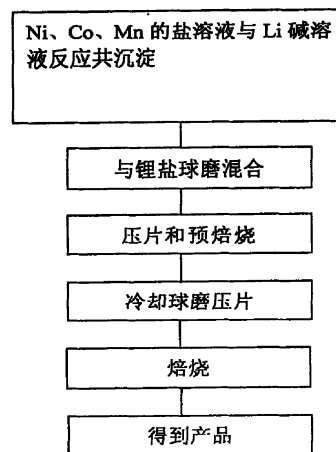
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法

[57] 摘要

本发明含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法涉及一种选择锂锰氧化物作为活性材料之一的电极, 该方法的步骤顺序是: 直接用氢氧化锂共沉淀法制备 $M(OH)_2$ 、与锂盐球磨混合、压片和预焙烧、冷却球磨压片和焙烧成产品。制备方法中所用的镍盐是乙酸镍或硝酸镍; 所用钴盐是乙酸钴或硝酸钴; 所用锰盐是硝酸锰或乙酸锰; 所用锂盐是碳酸锂、氢氧化锂或乙酸锂。该方法中, 还可以在共沉淀法制备 $M(OH)_2$ 步骤中采用氨水和草酸控制共沉淀过程; 冷却球磨压片步骤中进行球磨的同时加入低级醇; 共沉淀法制备 $M(OH)_2$ 步骤中加入掺杂的三氧化二铝或/和二氧化钛。本发明方法的合成工艺简单, 并且克服了已有技术制得的正极材料容量偏低, 高温下容量衰减严重的缺点。



1. 含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法，其特征在于：步骤是，
第一步，共沉淀法制备 $M(OH)_2$

首先在常温常压下，按照化学计量配制可溶性镍盐、钴盐和锰盐的混合液 0.1~1M，以 0.3ml/min 的流速滴加到浓度为 2mol/l 的氢氧化锂溶液中，进行反应，同时采用氨水和草酸控制共沉淀过程，具体操作是，在沉淀过程中加入适量氨水和草酸，至与金属离子同时发生完全沉淀与络和的化学反应，控制反应的 pH 值在 8~13，将反应得到的沉淀物过滤出，并且使用去离子水进行反复清洗直到 pH 值达到中性，然后把沉淀物真空干燥，制得共沉淀物 $M(OH)_2$ ，这里的 M 包括 Ni、Co 和 Mn；

第二步，与锂盐球磨混合

将第一步制得的共沉淀物 $M(OH)_2$ 按照 $M(OH)_2$ ：锂盐 = 1：1~1.1 的摩尔比加入锂盐进行球磨混合，制得含 Li 和 M 的混合粉末；

第三步，压片和预焙烧

将第二步制得的含 Li 和 M 的混合粉末在 50MPa 压力的油压机下压片，再把压好的片放置于马福炉中在 480℃ 温度下进行 3 小时的预焙烧；

第四步，冷却球磨压片

将第三步制得的预焙烧的产物冷却到室温后再进行球磨成粉末，球磨的同时加入低级醇，然后在 50MPa 压力的油压机下压片；

第五步，焙烧成产品

将第四步制得的压片置于马福炉中在 500~900℃ 温度下焙烧时间 4~9 小时，制得含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。

2. 根据权利要求 1 所述含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法，其特征在于：所用的镍盐是乙酸镍或硝酸镍；所用的钴盐是乙酸钴或硝酸钴；所用的锰盐是硝酸锰或乙酸锰；所用的锂盐是碳酸锂、氢氧化锂或乙酸锂。

3. 根据权利要求 1 所述含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法，其特征在于：所加入的低级醇是乙醇、甲醇、丙醇、或丁醇。

4. 根据权利要求 1 所述含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法，其特征在于：在上述方法的的第一步共沉淀法制备 $M(OH)_2$ 步骤中，加入掺杂的三氧化二铝、或三氧化二铝和二氧化钛，加入方法是：在第一步制备 $M(OH)_2$ 步骤中，在按照化

学计量配制可溶性乙酸镍、乙酸钴和乙酸锰的混合液 0.1~1M 中的乙酸钴用量的基础上,减少该混合液中的 1/12 钴元素量,将真空干燥后的共沉淀物与加入量为减少的钴量的固态氢氧化铝、或一半固态氢氧化铝和一半固态二氧化钛混合均匀。

含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法

技术领域

本发明的技术方案涉及一种选择锂锰氧化物作为活性材料之一的电极，具体地说是锂离子电池中含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法。

背景技术

电池是许多便携设备不可缺少的能源部件。锂离子电池与其他可充电电池相比，具有更高的能量密度和循环性能。由于电子产品、电动汽车及各种各样以电池为能源的产品的飞速发展，带动了锂离子电池需求量的增加。商业化的锂离子电池主要是以层状 LiCoO_2 为正极材料，但钴资源匮乏、有毒、污染环境且价格昂贵，限制了锂离子电池的进一步发展，迫使人们致力于发展可代替 LiCoO_2 的、性能良好的、对环境友好的锂离子电池正极材料，特别是关注到其他金属与锂的复合氧化物。其中，锂锰氧化物以其稳定性好、无毒无污染、工作电压高的突出优点，而且锰价格便宜，我国资源相对丰富，已成为一种被看好的锂离子电池正极材料。近几年，人们对用作锂离子电池正极材料的锂锰氧化物进行了大量研究：WO 2005005319 “锂离子电池正极材料”公开了制备含两三种均匀分布的金属元素的粉状晶体金属氧化物材料的方法，是由无机酸盐粉末在空气中焙烧分解成多种金属氧化物晶体混合物；US 2004115534 提供了制备用于锂离子二次电池正极材料的 Li-Mn-Ni 复合氧化物的方法，包括以下步骤：(a) 将锂盐、锰盐和镍盐溶于蒸馏水形成水溶液，(b) 加热水溶液形成凝胶，(c) 煅烧凝胶制备氧化物粉末，(d) 对氧化物粉末进行第一次热处理，研磨所得的产物，(e) 对所得产物进行第二次热处理，再研磨所得的产物；CN 200410005732.6 披露一种锂锰氧化物的制备方法及其在电池中的应用，其方法是采用低温两段烧结法合成锂锰氧化物；CN 200410009004.2 公开了一种球形锰酸锂及制备方法，其特征在于首先将硫酸锰或氯化锰或硝酸锰与高锰酸盐或过二硫酸盐在液相介质中反应并加入除杂添加剂，控制反应液的 pH 值、温度、进料速度、生成球形二氧化锰，再用球形二氧化锰与电池级氢氧化锂或硝酸锂或碳酸锂和锌或铝或铅在有机溶剂中混合均匀后干燥，然后将干燥物煅烧生成球形锰酸锂；CN 200410026480.5 涉及一种锂离子电池复合正极材料及其制备方法，该发明将所需原料配制成溶胶，然后用还原剂将溶胶中的金属离子 M^{n+} 还原成金属单质，将溶胶干燥后所形成的凝胶在惰性气氛中进行煅烧，使凝胶中的有机物裂解成导电性炭黑，这样磷酸铁(II)锂、金属单质与炭黑一起共同形成了锂离子电池复合材料；CN 02820669.X 披露的二次电池的正极活性材料及其制备方法，其主要工艺是将原料在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 温度下煅烧，然后冷却；CN 03156756.8 报道一种锂离子电池层柱结构锰酸锂正极材料及其插层组装制备方法，该正极材料的制备方法是：先采用氧化-插层方法制备层状锰酸锂前驱体，再通过离子交换反应将层状锰酸锂电极材料中的部分锂离子 Li^+ 用碱土金属离子 Mg^{2+} 、

Ca^{2+} 或 Sr^{2+} 代替以制备层柱锰酸锂。上述已有技术的缺点是：不但合成工艺复杂，并且由这些方法制得的锂锰氧化物用作锂离子电池的正极材料的容量偏低，高温下容量衰减严重，其应用范围仍受到一定的限制。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：提供一种含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法，它的合成工艺简单，并且克服了已有技术制得的正极材料容量偏低，高温下容量衰减严重的缺点。

本发明解决该技术问题所采用的技术方案是：本发明含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法，其步骤是：

第一步，共沉淀法制备 $\text{M}(\text{OH})_2$

首先在常温常压下，按照化学计量配制可溶性镍盐、钴盐和锰盐的混合液 0.1~1M，以 0.3ml/min 的流速滴加到浓度为 2mol/l 的氢氧化锂溶液中，进行反应，同时采用氨水和草酸控制共沉淀过程，具体操作是，在沉淀过程中加入适量氨水和草酸，至与金属离子同时发生完全沉淀与络和的化学反应，控制反应的 pH 值在 8~13，将反应得到的沉淀物过滤出，并且使用去离子水进行反复清洗直到 pH 值达到中性，然后把沉淀物真空干燥，制得共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ ，这里的 M 包括 Ni、Co 和 Mn；

第二步，与锂盐球磨混合

将第一步制得的共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 按照 $\text{M}(\text{OH})_2$ ：锂盐 = 1：1~1.1 的摩尔比加入锂盐进行球磨混合，制得含 Li 和 M 的混合粉末；

第三步，压片和预焙烧

将第二步制得的含 Li 和 M 的混合粉末在 50MPa 压力的油压机下压片，再把压好的片放置于马福炉中在 480℃ 温度下进行 3 小时的预焙烧；

第四步，冷却球磨压片

将第三步制得的预焙烧的产物冷却到室温后再进行球磨成粉末，然后在 50MPa 压力的油压机下压片；

第五步，焙烧成产品

将第四步制得的压片置于马福炉中在 500~900℃ 温度下焙烧时间 4~9 小时，制得含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。

本发明的含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料的制备方法中所用的镍盐是乙酸镍或硝酸镍；所用的钴盐是乙酸钴或硝酸钴；所用的锰盐是硝酸锰或乙酸锰；所用的锂盐是碳酸锂、氢氧化锂或乙酸锂。

在上述方法的第四步冷却球磨压片步骤中进行球磨的同时加入低级醇；所加入的低级醇是乙醇、甲醇、丙醇、或丁醇。

在上述方法的的第一步共沉淀法制备 $\text{M}(\text{OH})_2$ 步骤中，加入掺杂的三氧化二铝、或三氧化二铝和二氧化钛，加入方法是：在第一步制备 $\text{M}(\text{OH})_2$ 步骤中，在按照化学计

量配制可溶性乙酸镍、乙酸钴和乙酸锰的混合液 0.1~1M 中的乙酸钴用量的基础上，减少该混合液中的 1/12 钴元素量，将真空干燥后的共沉淀物与加入量为减少的钴量的固态氢氧化铝、或一半固态氢氧化铝和一半固态二氧化钛混合均匀。

本发明的有益效果是：本发明方法与现有技术有显著的区别和明显的进步，本发明采用的是共沉淀法和溶胶-凝胶法。共沉淀法和溶胶-凝胶法是先进的材料合成方法，广泛应用于制备各种陶瓷粉体、薄膜、涂层、纤维等产品，该法的突出优点是，原料各组分可达原子级的均匀混合，产品的化学均匀性好，纯度高，化学计量比可精确控制，热处理温度可显著降低，热处理时间可显著缩短，通过控制工艺参数有可能实现对材料的结构进行精确剪裁。因此，采用这种方法合成出的锂离子电池正极材料，优化了材料的组成、结构，提高了材料电化学性能；本发明方法合成工艺简单，降低了制备成本。更为突出的是本发明直接用氢氧化锂共沉淀的方法，同时用氨水和草酸控制共沉淀过程，氨水或草酸是一种络合剂，与金属形成配离子。加入络合剂的作用主要表现在两方面，一方面络合剂对于 $M(OH)_2$ (这里 $M=Mn, Ni, Co$) 晶核生成速度的控制作用。金属络合离子的形成减弱了中心离子 M^{2+} 的极化作用，从而也就缓解了它与 OH^- 离子之间的作用，有效地降低了反应开始时晶核的生长速度，使晶核有足够的时间长大并在晶格内进行定向排列，从而使生成的 $M(OH)_2$ 沉淀粒子不但粒径较大，而且结晶致密、晶体化程度较高；另一方面作用，表现在它对晶体长大过程的影响，它不但有助于晶体的长大，而且可以使晶体颗粒的球形度变好，使预结晶更好。预烧后加入低级醇研磨，使球磨颗粒均匀，分散度好。本发明方法的煅烧用程序升温，温度比一般文献报道的低，节省能源。另外，掺杂的氧化物，起到提高电压平台、稳定晶体结构、提高热稳定性能的作用。

$LiMn_2O_4$ 在 55℃ 以上其中的锰开始被溶解，从而导致征集材料的活性降低。有人使用溶胶凝胶法制作该材料，但制作工艺较为复杂而且成本较高，同时所制得材料的振实密度较低，不利于材料在电池工业上的应用。本发明所制备的材料不仅容量较高，它的颗粒度以及形貌较好，并克服了 $LiNiO_2$ 需要在氧气气氛下制备的缺点，同时它保留了 $LiNiO_2$ 材料高容量的特点。

附图说明

下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

图 1 是本发明含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料制备方法的流程图。

图 2 是 700℃ 煅烧 6 小时所得样品 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的扫描电镜图。

图 3 是 800℃ 煅烧 6 小时所得样品 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的扫描电镜图。

图 4 是 900℃ 煅烧 6 小时所得样品 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的扫描电镜图。

图 5 是 700℃、800℃ 和 900℃ 焙烧温度 6 小时所得产物 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 前两次的充放电曲线。

图 6 是在 800℃ 焙烧 9 小时下 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的充放电循环曲线。

图 7 是 $LiNi_{1/3}Co_{1/4}Mn_{1/3}Al_{1/12}O_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/4}Mn_{1/3}Ti_{1/12}O_2$ 前两次充放电曲线。

具体实施方式

图 1 说明本发明含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料制备方法包括 Ni、Co、Mn 的盐溶液与 Li 碱溶液反应共沉淀、与锂盐球磨混合、压片和预焙烧、冷却球磨压片和焙烧五道工序，可见本发明方法合成工艺简单。

图 2 说明 700℃ 煅烧 6 小时所得样品 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 颗粒分布较为均匀，存在一定的团聚现象。

图 3 说明 800℃ 煅烧 6 小时所得样品 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 单一颗粒度较小，形貌较为规则，颗粒表面光滑有利于提高材料的循环性能，有一定的团聚现象发生。

图 4 说明 900℃ 煅烧 6 小时所得样品 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 颗粒较大，团聚现象严重。

图 5 说明煅烧温度为 700℃ 时，产物可逆容量较小，通过提高煅烧温度容量随之有所增加；当煅烧温度为 900℃ 时，产物的容量较高，放电容量在 150mAh/g 以上。

图 6 说明电池在 15 次循环后，大的放电容量来看没有明显的容量衰减，表明此材料具有良好的循环性能，它提高了电池的循环稳定性。

图 7 说明 Al 的掺杂对电位的提高有一定作用，而 Ti 的掺杂提高了材料的电化学性能。

实施例 1

在常温常压下，按照化学计量配制乙酸镍、乙酸钴和硝酸锰的混合液 0.1M，以 0.3ml/min 的流速滴加到浓度为 2mol/l 的氢氧化锂溶液中，进行反应，控制反应的 pH 值在 8，将反应得到的沉淀物过滤出，并且使用去离子水进行反复清洗直到 pH 值达到中性，然后把沉淀物真空干燥，制得共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ ，这里的 M 包括 Ni、Co 和 Mn；将所制得的共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 按照 $\text{M}(\text{OH})_2$ ：碳酸锂 = 1：1 的摩尔比加入碳酸锂进行球磨混合，制得含 Li 和 M 的混合粉末；将所制得的含 Li 和 M 的混合粉末在 50MPa 压力的油压机下压片，再把压好的片放置于马福炉中在 480℃ 温度下进行 3 小时的预焙烧；将所制得的预焙烧的产物冷却到室温后再进行球磨成粉末，然后在 50MPa 压力的油压机下压片；将所制得的压片置于马福炉中在 500℃ 温度下焙烧时间 4 小时，制得含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。

实施例 2

在常温常压下，按照化学计量配制可溶性硝酸镍、硝酸钴和乙酸锰的混合液 0.5M，以 0.3ml/min 的流速滴加到浓度为 2mol/l 的氢氧化锂溶液中，进行反应，控制反应的 pH 值在 10，将反应得到的沉淀物过滤出，并且使用去离子水进行反复清洗直到 pH 值达到中性，然后把沉淀物真空干燥，制得共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ ，这里的 M 包括 Ni、Co 和 Mn；将所制得的共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 按照 $\text{M}(\text{OH})_2$ ：氢氧化锂 = 1：1 的摩尔比加入氢氧化锂进行球磨混合，制得含 Li 和 M 的混合粉末；将所制得的含 Li 和 M 的混合粉末在 50MPa 压力的油压机下压片，再把压好的片放置于马福炉中在 480℃ 温度下进行 3 小时的预焙烧；将所制得的预焙烧的产物冷却到室温后再进行球磨成粉末，然后在 50MPa 压力的油压机下压片；将所制得的压片置于马福炉中在 700℃ 温度下焙烧时间 6 小时，制得含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料，所得

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的扫描电镜图见图 2。

实施例 3

除将所制得的压片置于马福炉中在 800°C 温度下焙烧 6 小时之外，其他均同实施例 2，所得 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的扫描电镜图见图 3。

实施例 4

除将所制得的压片置于马福炉中在 900°C 温度下焙烧 6 小时之外，其他均同实施例 2，所得 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的扫描电镜图见图 4。

针对实施例 3、4 和 5，图 5 说明： 700°C 时，产物可逆容量较小，通过提高煅烧温度容量随之有所增加。当煅烧温度为 900°C 时，产物的容量较高，放电容量在 150mAh/g 以上。

实施例 5

在常温常压下，按照化学计量配制可溶性硝酸镍、乙酸钴和乙酸锰的混合液 1M ，以 0.3ml/min 的流速滴加到浓度为 2mol/l 的氢氧化锂溶液中，进行反应，控制反应的 pH 值在 13，将反应得到的沉淀物过滤出，并且使用去离子水进行反复清洗直到 pH 值达到中性，然后把沉淀物真空干燥，制得共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ ，这里的 M 包括 Ni、Co 和 Mn；将所制得的共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 按照 $\text{M}(\text{OH})_2$ ：乙酸锂 = 1：1.1 的摩尔比加入乙酸锂进行球磨混合，制得含 Li 和 M 的混合粉末；将所制得的含 Li 和 M 的混合粉末在 50MPa 压力的油压机下压片，再把压好的片放置于马福炉中在 480°C 温度下进行 3 小时的预焙烧；将所制得的预焙烧的产物冷却到室温后再进行球磨成粉末，然后在 50MPa 压力的油压机下压片；将所制得的压片置于马福炉中在 800°C 温度下焙烧时间 9 小时，制得含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。图 6 是该材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的充放循环曲线，它说明用它制作的电池在 15 次循环后，大的放电容量来看没有明显的容量衰减，表明此材料具有良好的循环性能，它提高了电池的循环稳定性。

实施例 6

在常温常压下，在按照化学计量配制可溶性乙酸镍、乙酸钴和乙酸锰的混合液 1M 中的乙酸钴用量的基础上，减少混合液中的 $1/12$ 钴元素量，乙酸镍和乙酸锰的用量不变，将由此配制的混合液以 0.3ml/min 的流速滴加到浓度为 2mol/l 的氢氧化锂溶液中，同时加入适量氨水和草酸，至与金属离子同时发生完全沉淀与络和的化学反应，控制反应的 pH 值在 9，将反应得到的沉淀物过滤出，并且使用去离子水进行反复清洗直到 pH 值达到中性，然后把沉淀物真空干燥，制得共沉淀物 $\text{M}(\text{OH})_2$ ，这里的 M 包括 Ni、Co 和 Mn，将真空干燥后的共沉淀物与加入量为减少的钴量的固态氢氧化铝混合均匀；将所制得的共沉淀物按照 $\text{M}(\text{OH})_2$ ：氢氧化锂 = 1：1 的摩尔比加入氢氧化锂进行球磨混合，制得含 Li、M 和 Al 的混合粉末；将所制得的混合粉末在 50MPa 压力的油压机下压片，再把压好的片放置于马福炉中在 480°C 温度下进行 3 小时的预焙烧；将所制得的预焙烧的产物冷却到室温后再进行球磨成粉末，球磨的同时加入乙

醇，然后在 50MPa 压力的油压机下压片；将所制得的压片置于马福炉中在 900℃ 温度下焙烧时间 9 小时，制得掺杂氧化铝的含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。

实施例 7

除将固态氢氧化铝替换为固态二氧化钛，乙醇替换为丙醇外，其他均同实施例 6，制得掺杂氧化钛的含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。

图 7 是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{1/12}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/12}\text{O}_2$ 前两次充放电曲线，它说明 Al 的掺杂对电位的提高有一定作用，而 Ti 的掺杂提高了材料的电化学性能。

实施例 8

除将固态氢氧化铝替换为固态氢氧化铝和固态二氧化钛各一半外，其他均同实施例 6，制得同时掺杂氧化铝和氧化钛的含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。

实施例 9

除将乙醇替换为甲醇外，其他均同实施例 6，制得到掺杂氧化铝的含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。

实施例 10

除将乙醇替换为丁醇外，其他均同实施例 7，制得到掺杂氧化钛的含锂锰复合氧化物的正极多元活性材料。

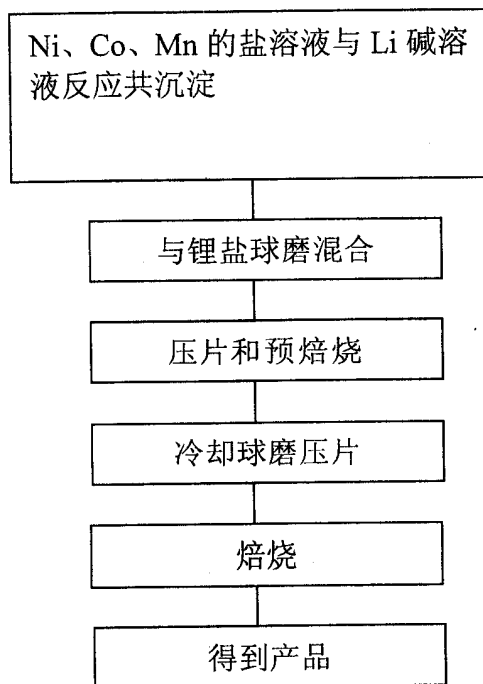


图 1



图 2

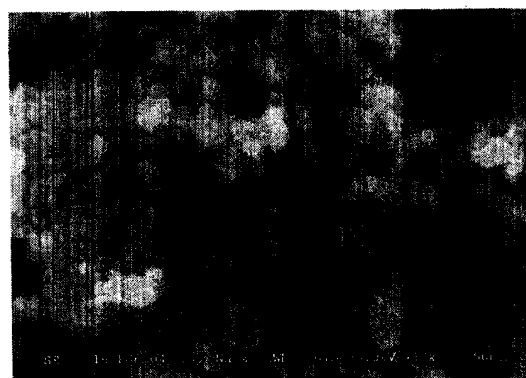


图 3

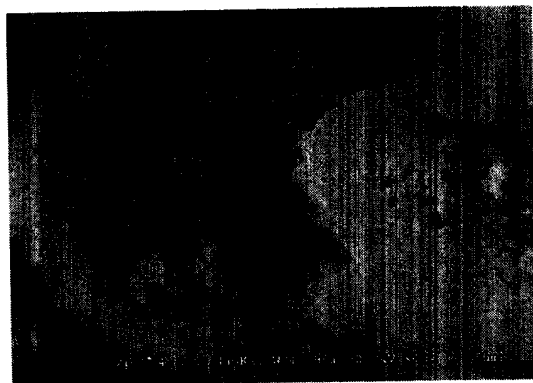


图 4

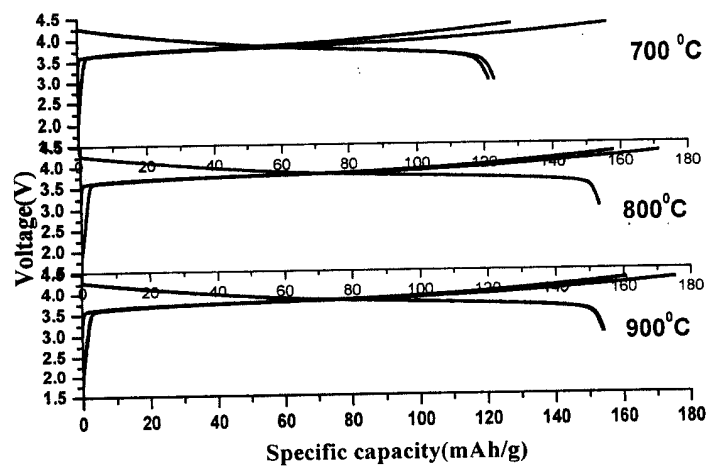


图 5

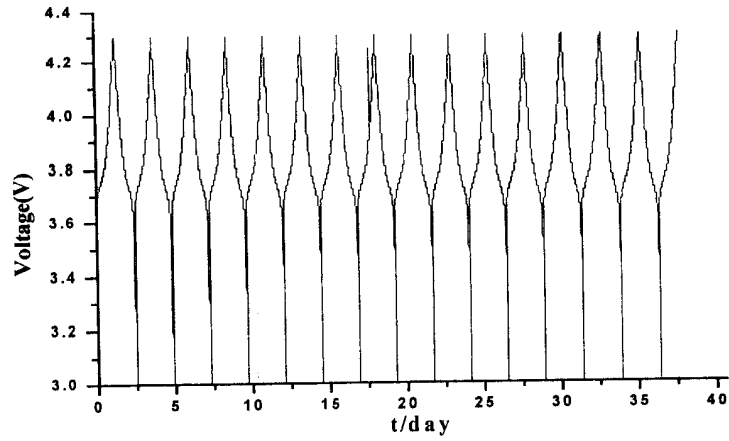


图 6

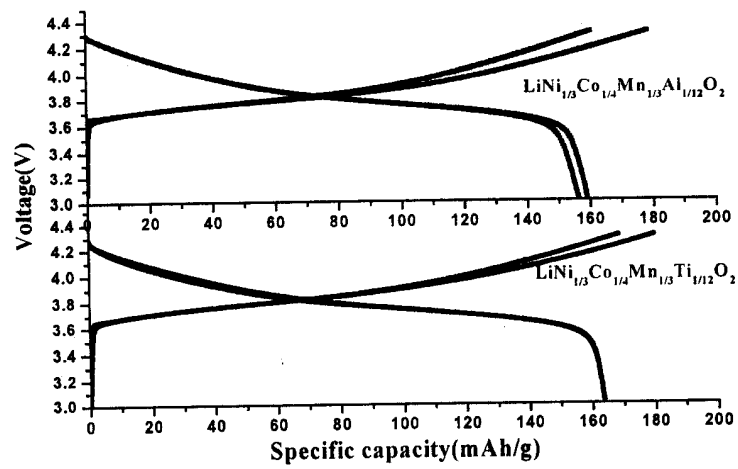


图 7