

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02108743.1

[45] 授权公告日 2006年2月1日

[11] 授权公告号 CN 1240150C

[22] 申请日 2002.4.1 [21] 申请号 02108743.1

[30] 优先权

[32] 2001.4.2 [33] KR [31] 0017299/01

[71] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 权镐真 徐峻源 李相沅

审查员 张晓琳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南 黄益芬

权利要求书 5 页 说明书 10 页 附图 3 页

## [54] 发明名称

可再充电锂电池的正极及其制备方法

## [57] 摘要

一种用于可再充电锂电池的正极及其制备方法。该正极包括集电体，涂布于该集电体之上的正极活性材料层，及表面处理层。所述正极活性材料层包括正极活性材料。所述表面处理层包括选自下列的物质：涂层元素的氢氧化物，涂层元素的羟基氧化物，涂层元素的含氧碳酸盐，涂层元素的羟基碳酸盐，以及它们的混合物。所述正极的制备方法包括用正极活性材料的组合物涂布集电体以形成正极活性材料层；用涂布液处理已涂布了正极活性材料层的集电体；并干燥已处理过的集电体。所述涂布液包括涂层元素或包含涂层元素的化合物。

1、一种可再充电锂电池的正极，它包括：

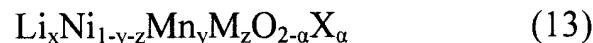
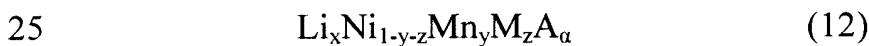
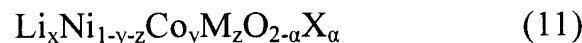
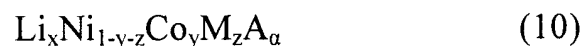
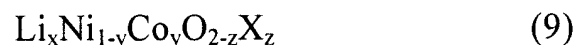
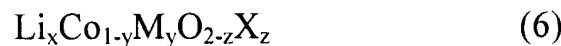
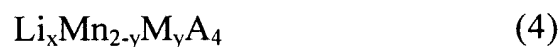
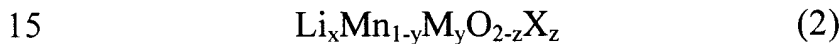
集电体；

5 涂布在所述集电体上的正极活性材料层，所述正极活性材料层包括活性材料；及

所述活性材料层之上的表面处理层，所述表面-处理层包含选自下列的物质：涂层元素的氢氧化物，涂层元素的羟基氧化物，涂层元素的含氧碳酸盐，涂层元素的羟基碳酸盐，以及它们的混合物，

10 其中所述涂层元素为选自 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As 和 Zr 中的至少一种。

2、权利要求 1 的正极，其中所述正极活性材料包括选自下面式 1 至 13 所表示的锂化合物：



式中：

$$0.95 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 \leq \alpha \leq 2,$$

M 为选自 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 或稀土元素中的一  
30 种元素，

A 选自 O、F、S 和 P，而

X选自F、S和P。

3、权利要求1的正极，其中所述表面处理层是通过用涂布液涂布正极活性材料层而形成的。

4、权利要求3的正极，其中所述涂布方法包括浸涂法和真空浸涂法中的一种。

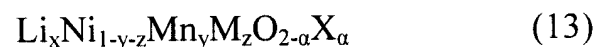
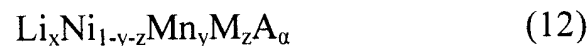
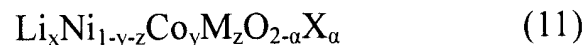
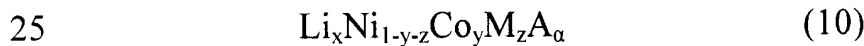
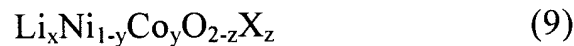
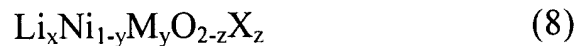
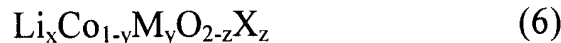
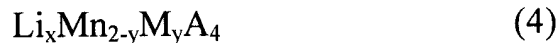
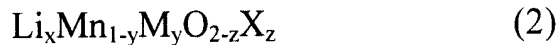
5、一种制备可再充电锂电池正极的方法，该方法包括：

用涂布液处理已经涂布了正极活性材料层的集电体，所述涂布液包含涂层元素和含有涂层元素的化合物中的一种；和

对已经处理过的集电体进行干燥以形成表面处理层，该表面处理层包括选自下列的物质：涂层元素的氢氧化物，涂层元素的羟基氧化物，涂层元素的含氧碳酸盐，涂层元素的羟基碳酸盐，以及它们的混合物，

其中所述涂层元素为选自Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As和Zr中的至少一种。

6、权利要求5的方法，其中所述正极活性材料包括选自下面式1至13所表示的锂化合物：



式中：

$$30 \quad 0.95 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 \leq \alpha \leq 2,$$

M为选自Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V或稀土元素中的一

种元素，

A选自O、F、S和P，而

X选自F、S和P。

5 7、权利要求5的方法，其中所述对处理过的集电体进行干燥包括干燥处理过的集电体以形成无定形和结晶的表面处理层中的一种。

8、权利要求5的方法，其中所述含有涂层元素的化合物在涂布液中的浓度为0.1~50%。

9、权利要求5的方法，其中所述处理集电体包括在涂布液中浸渍或真空浸渍集电体。

10 10、权利要求5的方法，其中所述含有涂层元素的化合物在涂布液中的浓度为涂布液重量的0.1~20%。

11、权利要求10的方法，其中所述处理集电体包括涂布集电体以形成厚度1~100nm的表面处理层。

12. 权利要求5的方法，其中所述处理集电体包括：

15 将集电体浸没于涂布液中以形成厚度1~100nm的表面处理层；和从涂布液中取出集电体，待干燥。

13、权利要求5的方法，其中所述处理集电体包括将已涂布了涂布液的集电体放入减压环境中，以便涂布液浸入正极活性材料层的孔隙中，形成厚度1~100nm的表面处理层。

20 14、权利要求5的方法，其中所述干燥包括在20~200℃的温度下干燥1~20小时。

15、权利要求5的方法，该方法包括：

25 用正极活性材料组合物涂布集电体以形成正极活性材料层，所述正极活性材料组合物包括选自锂硫属元素化合物，锂-钴硫属元素化合物，锂-镁硫属元素化合物，锂-镍硫属元素化合物和锂-镍-镁硫属元素化合物的正极活性材料；

将具有正极活性材料层的集电体浸没于包含A1和B之一的涂布液中；和

干燥处理过的集电体。

30 16、权利要求15的方法，其中所述含有涂层元素的化合物在涂布液中的浓度为0.1~50%。

17、权利要求 15 的方法，其中所述干燥处理过的集电体是在室温至 200℃ 的温度下进行 1~20 小时。

18、权利要求 15 的方法，该方法包括：

用正极活性材料组合物涂布集电体以形成正极活性材料层，该正极活性材料组合物包含  $\text{LiCoO}_2$  正极活性材料；

将具有正极活性材料层的集电体浸没于包含 A1 和 B 之一的涂布液中；  
和

干燥处理过的集电体。

19、权利要求 18 的方法，其中所述含有涂层元素的化合物在涂布液中的浓度为 0.1~50%。

20、权利要求 18 的方法，其中所述干燥处理过的集电体是在室温至 200℃ 的温度下进行 1~20 小时。

21、一种用于可再充电锂电池的正极，它包括：

集电体；

涂布在所述集电体上的正极活性材料层，所述正极活性材料层包括选自锂-钴硫属化合物，锂-镁硫属化合物，锂-镍硫属化合物和锂-镍-镁硫属化合物的正极活性材料；及

所述活性材料层之上的表面处理层，所述表面处理层包括选自下列的物质：涂层元素的氢氧化物，涂层元素的羟基氧化物，涂层元素的含氧碳酸盐，涂层元素的羟基碳酸盐，以及它们的混合物，

其中所述涂层元素为 A1 和 B 中的一种。

22、一种用于可再充电锂电池的正极，它包括：

集电体；

涂布在所述集电体上的正极活性材料层，所述正极活性材料层包含  $\text{LiCoO}_2$  正极活性材料；及

所述活性材料层之上的表面处理层，所述表面处理层包含选自下列的物质：涂层元素的氢氧化物，涂层元素的羟基氧化物，涂层元素的含氧碳酸盐，涂层元素的羟基碳酸盐，及它们的混合物，

其中所述涂层元素为 A1 和 B 中的一种。

23、一种锂电池，该锂电池包括：

第一电极，该第一电极包括锂化合物层，其上涂有表面处理层，该表面

处理层包括选自下列的物质：涂层元素的氢氧化物，涂层元素的羟基氧化物，涂层元素的含氧碳酸盐，涂层元素的羟基碳酸盐，以及它们的混合物，其中所述涂层元素为选自 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As 和 Zr 中的至少一种；

- 5 第二电极，该第二电极包括可逆性嵌入锂离子的材料；及置于所述第一与第二电极之间的隔板和电解质。

24、权利要求 23 的锂电池，其中所述表面处理层的厚度为 1~100nm。

25、权利要求 23 的锂电池，其中所述第一电极是按下列方法制备的：

- 10 用涂布液处理涂布了正极活性材料层的集电体，所述涂布液包含涂层元素和包含涂层元素的化合物中的一种；及

干燥处理过的集电体以形成表面处理层，该表面处理层包括选自下列的物质：涂层元素的氢氧化物，涂层元素的羟基氧化物，涂层元素的含氧碳酸盐，涂层元素的羟基碳酸盐，以及它们的混合物。

## 可再充电锂电池的正极及其制备方法

### 相关申请的交叉参照

该申请基于2001年4月2日提交给韩国工业产权局的第2001-17299号韩国专利申请，其公开的内容引入本文作为参考。

### 技术领域

本发明涉及可再充电锂电池的正极及其制备方法，更具体地，本发明涉及容量、功率及循环寿命特性均提高了的可再充电锂电池的正极及其制备方法。

### 背景技术

可再充电锂电池使用释放或嵌入锂离子的材料作为正极和负极的活性材料。使用锂盐在有机溶剂或聚合物中的溶液作为电解质。由于在锂离子嵌入或释放反应过程中活性材料的化学势的改变，所以可再充电的锂电池产生了电能。具有3.7V平均放电电压的可再充电锂电池被认为是数字时代基本元件之一，因为它是便携式数字设备如蜂窝电话，笔记本电脑，可携式摄像机等(即所谓“3C”设备)不可缺少的能源。

对于可再充电锂电池的负极活性材料，在发展的早期阶段使用金属锂。但是，近年来，广泛地使用可逆地嵌入锂离子的碳材料例如以无定形碳或结晶碳为基础的材料代替金属锂，这是由于金属锂因其对电解质的高反应性和树枝状锂晶体的生成而导致寿命短等问题。使用碳基活性材料，可以极大地改善电池的性能。防止因金属锂而导致的寿命短及安全性问题，获得电池较高的能量密度，并且改善循环寿命特性。已经提出向碳材料中加入硼等添加剂，特别是通过涂布法加入。例如，硼涂布的石墨(BOC)提高碳材料的性能特性。

对于可再充电锂电池的正极活性材料，使用嵌入或释放锂离子的硫属化合物。其典型实例包括 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、及 $\text{LiMnO}_2$ 。锰基正极活性材料例如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 或 $\text{LiMnO}_2$ 是容易制备的，比

其它材料便宜，对环境也无害。但是，锰基材料的缺点是容量较低。LiNiO<sub>2</sub>不贵，且具有高容量，但是难以制成所希望的结构。在这些材料中，LiCoO<sub>2</sub>是电池市场中最可接受的，因为它的所有性能特性均好于其它材料。因此，目前大多数在市场上购买到的可再充电锂电池(约 95%)均使用 LiCoO<sub>2</sub> 作为正极活性材料，但它还是相当昂贵的。

为了降低活性材料的成本，已经进行了很多努力以尽量寻找到 LiCoO<sub>2</sub> 的替代品。例如在 US 5292601 中提出 Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>(式中 M 为选自 Co、Ni 或 Mn 的元素；x 为 0.5~1)作为 LiCoO<sub>2</sub> 正极活性材料的替代品。US 5075291 还公开了一种制备可再充电的锂嵌入电池的方法，该方法包括将包含氧化硼、硼酸、氢氧化锂、氧化铝、铝酸锂、偏硼酸锂、二氧化硅、硅酸锂或其混合物的涂层组合物与颗粒状的锂嵌入化合物混合，并在高于约 400℃ 的温度下熔化涂层化合物，从而用熔化的涂层化合物涂布所述的颗粒。

但是，仍需要进一步改善正极活性材料，特别是改善其功率和循环寿命特性。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种可再充电的锂电池的正极，其循环寿命特性改善了、功率提高了及比容量提高了。

本发明的另一目的是提供制备这种可再充电锂电池正极的方法。

本发明的再一目的和优点将在下面的描述中部分地说明，并且部分地从该描述中显而易见，或者通过本发明的实施来了解。

为了实现上述和其它的目的，本发明实施方案的可再充电锂电池的正极包括集电体，涂布于该集电体上的正极活性材料层，及该正极活性材料层的表面处理层，其中该正极活性材料层包含正极活性材料，而该表面处理层包含至少一种选自包含涂层元素的氢氧化物，包含涂层元素的羟基氧化物，包含涂层元素的含氧碳酸盐，包含涂层元素的羟基碳酸盐以及它们的混合物中的一种。

根据本发明的实施方案，制备可再充电锂电池正极的方法包括用正极活性材料组合物涂布集电体以在集电体上形成正极活性材料层，用涂布液处理涂布过的集电体以制备正极，干燥已处理过的正极，其中所述涂布液包括涂层元素源。



### 附图说明

参照下面的详细描述并结合附图,对本发明及其伴随的很多优点的更全面的理解将是更容易的和显而易见的,在附图中:

图 1 是本发明实施方案的实施例 2 和对比例 1 的正极在不同 C-速率下的充放电特性曲线图。

图 2 是本发明实施方案的实施例 2 和对比例 1 的正极的循环寿命特性曲线图。

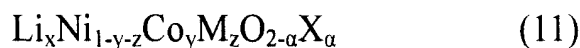
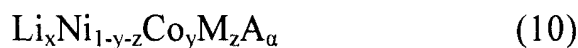
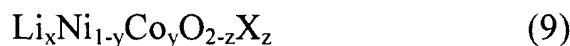
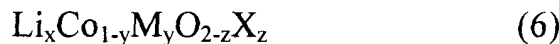
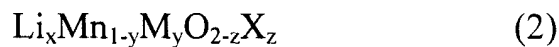
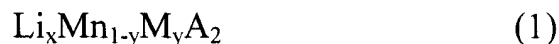
图 3 是本发明实施方案的锂电池。

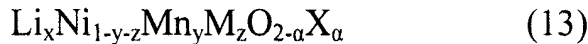
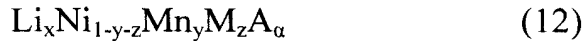
### 具体实施方式

现将详细地描述本发明的优选实施方案,用附图和具体实施例中说明优选实施方案的实施例,其中相同的参考号始终是指相同的元素。下面将描述实施方案,以便参照附图和特定实施例来解释本发明。

本发明涉及制备容量、功率和循环寿命特性改善了的可再充电锂电池的正极的方法,通过简单地在现有技术的制备电极方法中增加涂布操作。本发明的方法包括用正极活性材料组合物涂布集电体以在集电体上提供正极活性材料层的操作。正极活性材料层的厚度可以根据要获得的电池类型来控制。

所述正极活性材料包括选自下面式 1 至 13 所表示的锂化合物:





式中:

$$0.95 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 \leq \alpha \leq 2,$$

M 为选自 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 或稀土元素中的一种,

A 选自 O、F、S 和 P, 而

X 选自 F、S 和 P。

本发明实施方案的正极活性材料组合物的浆液是通过将正极活性材料和粘合剂分别悬浮和溶解于溶剂中而制备的。该溶剂包括常规正极活性材料组合中常用的任何溶剂, 例如 N-甲基吡咯烷酮。在本发明中, 溶剂和正极活性材料的含量不是严格的, 但应足以提供适宜的粘度, 以便组合物能够容易地涂布在集电体上。

所述粘合剂包括常规正极活性材料中常用的任何粘合剂, 只要该粘合剂能够溶解于所使用的溶剂中。粘合剂的实例包括聚偏二氟乙烯。尽管不是所有实施方案都需要, 但是该组合物还包括强化电池导电性的导电剂。该导电剂包括改善正极活性材料组合物导电性的任何常规导电剂, 如碳。

承载正极活性材料组合物的集电体可以由任何惰性的导电材料制成, 例如在电池环境中相当惰性的任何金属。其有代表性的实例是 Al 箔集电体。

随后, 用涂布液处理涂有正极活性材料层的集电体。所述涂布液包括涂层元素源。本发明实施方案的涂布方法包括浸涂法和真空浸涂法中的一种。该浸涂法包括将活性材料涂布的集电体浸没于涂布液中, 从涂布液中取出浸渍的集电体, 及干燥所取出的集电体的操作。所述真空浸涂法包括在减压或真空环境中将涂布液浸渍到涂布的集电体的活性材料组合物中的孔隙中, 以提高涂布液向该孔隙中的渗透。一般使用浸涂法, 因为它是最简单的方法, 但是应当理解, 真空浸涂法或其它方法可以用于本发明的其它实施方案。

通过上述方法, 用涂布液浸渍正极活性材料层, 以便在层体中的正极活性材料及在层表面上正极活性材料均涂布涂布液。当采用本发明实施方案的浸涂法时, 将活性材料涂布的集电体浸没在涂布液中 16~24 小时, 以便能够获得适宜的表面处理层厚度, 一般为 1~100nm。在该厚度范围内, 集电体的锂离子可以容易地嵌入。

根据本发明的实施方案，涂布液是通过将涂层元素源加到溶剂中以形成溶液或悬浮液而制备的。

所述溶剂包括有机溶剂和水。所述涂层元素源包括溶解于所述溶剂中的任何涂层元素或任何包含涂层元素的化合物。根据本发明的实施方案，涂层元素一般包括 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As 或 Zr，并且优选 Al 和 B 中的一种。

根据本发明的实施方案，涂层元素源包括涂层元素，包含涂层元素的醇盐，包含涂层元素的盐，或包含涂层元素的氧化物。由于涂层元素源的溶解度主要取决于使用的溶剂种类，本领域的普通技术人员通过考虑溶剂的种类，可以很容易地从涂层元素，包含涂层元素的醇盐，包含涂层元素的盐，或包含涂层元素的氧化物中选择出合适的涂层元素源。例如，使用有机溶剂作为涂布液溶剂时，可以选择涂层元素，包含涂层元素的醇盐，包含涂层元素的盐，或包含涂层元素的氧化物，以便使其溶解于有机溶剂，必要时使用回流方法。作为选择，如果使用水作为溶剂，那么可以采用包含涂层元素的盐或包含涂层元素的氧化物来制备涂布液。作为本发明实施方案的涂层元素源的实例，采用原硅酸四乙酯作为硅源，而用  $B_2O_3$ ， $H_3BO_3$  或  $HB(OH)_2$  作为硼源，其中，将  $B_2O_3$  溶于有机溶剂或水中，接着干燥，可制得  $HB(OH)_2$ 。当用钒作为本发明实施方案的涂层元素时，可以使用氧化钒( $V_2O_5$ )或钒酸盐如钒酸铵( $NH_4VO_3$ )。

有机溶剂的实例包括但不限于醇(如甲醇，乙醇或异丙醇)，己烷，氯仿，四氢呋喃，醚，二氯甲烷和丙酮。

根据本发明实施方案，涂层元素源的浓度约为涂布液重量的 0.1~50%。优选该浓度为涂布液重量的 0.1~20%。在该浓度低于 0.1 重量%的情况下，涂布不是充分有效的，相反，如果涂层元素源的浓度大于 50 重量%，则所得到的涂层比所需要的厚。

湿法涂布之后，将所得具有活性材料层的集电体干燥以形成可再充电锂电池的正极。干燥过程在室温至 200℃ 的温度下进行 1~20 小时。如果干燥温度低于室温，则干燥时间过长；如果干燥温度高于 200℃，则不能获得所需要的表面处理层。如果干燥时间短于 1 小时，则电极干燥不充分；如果干燥时间长于 20 小时，则处理时间过长而不合乎需要。但是，应当理解可以根据需要采用其它的干燥温度和时间。

在干燥过程中，涂布液被干燥并转化成包含涂层元素的氢氧化物，包含涂层元素的羟基氧化物，包含涂层元素的含氧碳酸盐，包含涂层元素的羟基碳酸盐，或它们的混合物。干燥后的涂层在表面上以及正极活性材料的层体中形成无定形的或结晶的表面处理层。依据处理条件，该表面处理层包括包含涂层元素的氢氧化物，包含涂层元素的羟基氧化物，包含涂层元素的含氧碳酸盐及包含涂层元素的羟基碳酸盐的多种混合组分。例如，如果干燥过程是在二氧化碳(CO<sub>2</sub>)下进行的，则表面处理层主要包括包含涂层元素的含氧碳酸盐及包含涂层元素的羟基碳酸盐。

由于表面处理层可以降低电极与活性材料之间的界面电阻，所以可以降低放电电压的极化点和充电时的超电压，特别是在高充电速率(C-速率)时。因此，希望本发明提供一种因改善了放电电压特性而提高了功率的电池。反过来，这种改善了的特性将会提高电池的容量和循环寿命。

结果，本发明通过在现有技术的制备正极方法中增加了用涂布液进行简单处理操作，就从本质上显著地改善了所得电池的性能。

图3中示出了具有根据本发明实施方案通过上述方法制备的正极3的可再充电的锂电池。该正极3包括集电体，涂布于该集电体表面上的正极活性材料层，及施用于或浸入于正极活性材料层中的表面处理层。该表面处理层包括包含涂层元素的氢氧化物，包含涂层元素的羟基氧化物，包含涂层元素的含氧碳酸盐，包含涂层元素的羟基碳酸盐，以及它们的混合物。表面处理层的厚度为1~100nm。如果厚度小于1nm，则表面处理层对电池性能的作用不充分；反之，如果该厚度大于100nm，则该厚度太厚，难于促进Li<sup>+</sup>离子移动通过涂层，并难于提高电池性能。

锂电池进一步包括包含正极3的容器1，锂反电极4，及放置于所述正极3和锂反电极4之间的隔板2。但是，应当理解，可以使用本发明实施方案的正极3构成其它的锂电池。

式1至13所表示的锂化合物可以市购或根据本发明的实施方案通过下述方法之一制备。

将锂源与金属源按照所需的当量比进行混合。锂源包括任何锂盐，例如硝酸锂、乙酸锂和氢氧化锂。金属源包括锰源、钴源、镍源或镍-锰源。锰源的典型实例是乙酸锰，硝酸锰，氯化锰，氢氧化锰，及二氧化锰。钴源的典型实例是氧化钴，硝酸钴，乙酸钴，氯化钴，氢氧化钴，及碳酸钴，而镍

源的典型实例是氢氧化镍，硝酸镍，氯化镍，氧化镍，及乙酸镍。

镍-锰源是通过共沉淀镍盐和锰盐来制备的，但也可以根据其它方法来制备。根据本发明的实施方案，除锰源、钴源、镍源或镍-锰源之外，还使用氟源，硫源或磷源，但不是在所有情况下都需要使用。氟源可以是氟化锰或氟化锂，硫源可以是硫化锰或硫化锂。磷源可以是例如  $H_3PO_4$ 。应该指出，上面列出的锰、钴、镍、镍-锰、氟、硫和磷源仅是示例性的，并不是对本发明的限制。

为了促进锂源与金属源的反应，根据本发明的实施方案，可向混合物中加入少量的溶剂如乙醇、甲醇、水或丙酮。然后对该混合物进行研钵研磨，直到液体形式的溶剂在视觉中消失为止。

将得到的混合物在约  $400\sim 600^\circ C$  下进行热处理，得到式 1 至 13 所表示的正极活性材料化合物的半结晶状前体粉末。如果热处理温度低于  $400^\circ C$ ，则金属源与锂源的反应可能不完全。在干燥或热处理前体粉末之后，热处理过的活性材料前体粉末充分地进行再混合，同时向其中鼓入干燥的空气，以提高粉末的均匀性，但不是在本发明的所有情况下都需要再混合。

将半结晶状的前体粉末在约  $700\sim 900^\circ C$  下再次热处理(第二次热处理操作)约 10-15 小时，制备结晶的正极活性材料粉末。如果第二次热处理步骤的温度低于  $700^\circ C$ ，则前体到结晶材料的转化可能不充分。根据本发明的实施方案，加热操作可以这样来进行，即在将干燥空气或氧气吹过混合物的同时，以  $1\sim 5^\circ C/分钟$  的速度升高温度。分别使混合物在第一次和第二次热处理温度下停留预定的时间，然后将混合物被动地冷却。

根据本发明的另一实施方案，所制备的具有选自式 1~13 所示化合物组成的化合物粉末可以在室温下进一步充分地混合，以提高粉末的均匀性。

下面实施例将更详细地说明本发明，但是应当理解，本发明不受这些实施例的限制。

### 实施例 1

将按 94:3:3 的重量比的  $LiCoO_2$  粉末，碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘合剂与适量的 N-甲基吡咯烷酮溶剂混合，得到正极活性材料浆液。将该正极活性材料浆液涂布在铝箔上，以使用正极活性材料层覆盖铝箔。干燥正极活性材料层，以制备正极前体薄膜。

将所得到的正极前体薄膜浸没于 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液中，从溶液中取出，在  $50^\circ C$  的烘箱中干燥 10 小时，得到可再充电锂电池涂布的正极。

所述 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液是通过将 0.1 重量%的异丙醇铝粉末溶解于乙醇溶剂中而制备的。

利用所制备的正极和锂反电极在用氩气净化的手套箱中制备硬币型半电池。至于电解质，可使用 1M  $\text{LiPF}_6$  的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯(体积比为 1:1)溶液。

### 实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用 1%异丙醇铝的乙醇悬浮液代替 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液，且干燥过程是在 80℃下而不是在 50℃下进行的。

### 实施例 3

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用 5%异丙醇铝的乙醇悬浮液代替 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液，且干燥过程是在 100℃下而不是在 50℃下进行的。

### 实施例 4

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用 10%异丙醇铝的乙醇悬浮液代替 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液，且干燥过程是在 100℃下而不是在 50℃下进行的。

### 实施例 5

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过用乙醇稀释 98%的原硅酸四乙酯而制备的 1%原硅酸四乙酯乙醇悬浮液代替 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液，且干燥过程是在 80℃下而不是在 50℃下进行的。

### 实施例 6

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过用乙醇稀释 98%的原硅酸四乙酯而制备的 1%原硅酸四乙酯乙醇悬浮液代替 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液，且干燥过程是在 100℃下而不是在 50℃下进行的。

### 实施例 7

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶解于水中而制备的 0.1%硝酸铝悬浮液代替 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液。

### 实施例 8

采用与实施例 2 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶解于水中而制备的 1%硝酸铝悬浮液代替 1%异丙醇铝的乙醇悬浮

液。

### 实施例 9

采用与实施例 2 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶解于水中而制备的 3%硝酸铝悬浮液代替 1%异丙醇铝的乙醇悬浮液。

### 实施例 10

采用与实施例 2 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶解于水中而制备的 5%硝酸铝悬浮液代替 1%异丙醇铝的乙醇悬浮液。

### 实施例 11

采用与实施例 2 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶解于水中而制备的 10%硝酸铝悬浮液代替 1%异丙醇铝的乙醇悬浮液。

### 实施例 12

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过将 0.1 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末溶解于乙醇中而制备  $\text{BH}(\text{OH})_2$  乙醇悬浮液代替 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液。

### 实施例 13

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池，只是使用通过将 10 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末溶解于乙醇中而制备  $\text{BH}(\text{OH})_2$  乙醇悬浮液代替 0.1%异丙醇铝的乙醇悬浮液。

### 对比例 1

将按 94:3:3 的重量比的  $\text{LiCoO}_2$  正极活性材料粉末，碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘合剂与适量的 N-甲基吡咯烷酮溶剂混合，得到正极活性材料浆液。将该正极活性材料浆液涂布在铝箔上，干燥并压制成正极。

利用所制备的正极和锂反电极，在用氩气净化的手套箱中制备硬币型半电池。至于电解质，使用 1M  $\text{LiPF}_6$  的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯(体积比为 1:1) 溶液。

图 1 示出了本发明实施方案的实施例 2 和对比例 1 的试验电池在不同 C-速率(充电和放电速率)下的充放电特性的曲线图。如图 1 所示，实施例 2 的硬币型半电池的充放电特性与对比例 1 在低速率(0.1C)下是相似的，但随

着速率的增加(1C)，实施例2的性能特性明显地好于对比例1。

表1和表2分别示出不同充放电速率下的比放电容量和中点放电电压。

表1: 放电容量(mAh/g)

	0.1C	0.5C	1C
对比例1	158	146	120
实施例2	159	149	130

表2: 中点放电电压(V)

	0.1C	0.5C	1C
对比例1	3.92	3.84	3.64
实施例2	3.92	3.84	3.73

如表1和表2所示，高速率下实施例2的硬币型半电池具有比对比例1提高了的放电容量和放电电压，这表明使用本发明实施方案正极的电池的性能和功率得到了提高。

图2示出了本发明实施例2和对比例1的循环寿命特性。该循环寿命特性是在不同充放电速率下测定的。具体地，在0.1C速率测定的是第一循环的循环寿命特性，在0.2C速率为后续的3个循环的循环寿命特性，在0.5C速率为接下来的10个循环的循环寿命特性，在1C速率为最后的36个循环的循环寿命特性。如图2所示，实施例2的硬币型半电池具有比对比例1改善了循环寿命特性，特别是在高速率下。另外，实施例1和3~13的硬币型半电池较实施例2也具有显著改善了的性能特性。

如上所述，本发明的可再充电电池的正极具有表面处理层，所述表面处理层改善了电池的容量，功率及循环寿命特性，特别是在高充放电速率下的容量，功率及循环寿命特性。另外，该正极可以通过简单的方法生产，所以，该电极可以很经济地大批量生产。

尽管已参照优选实施例对本发明进行了详细的描述，但是本技术领域的技术人员应意识到，在不超出所附权利要求书及其等效物中提出的本发明的精神和范围的情况下，可以对本发明作出各种修改和替换。



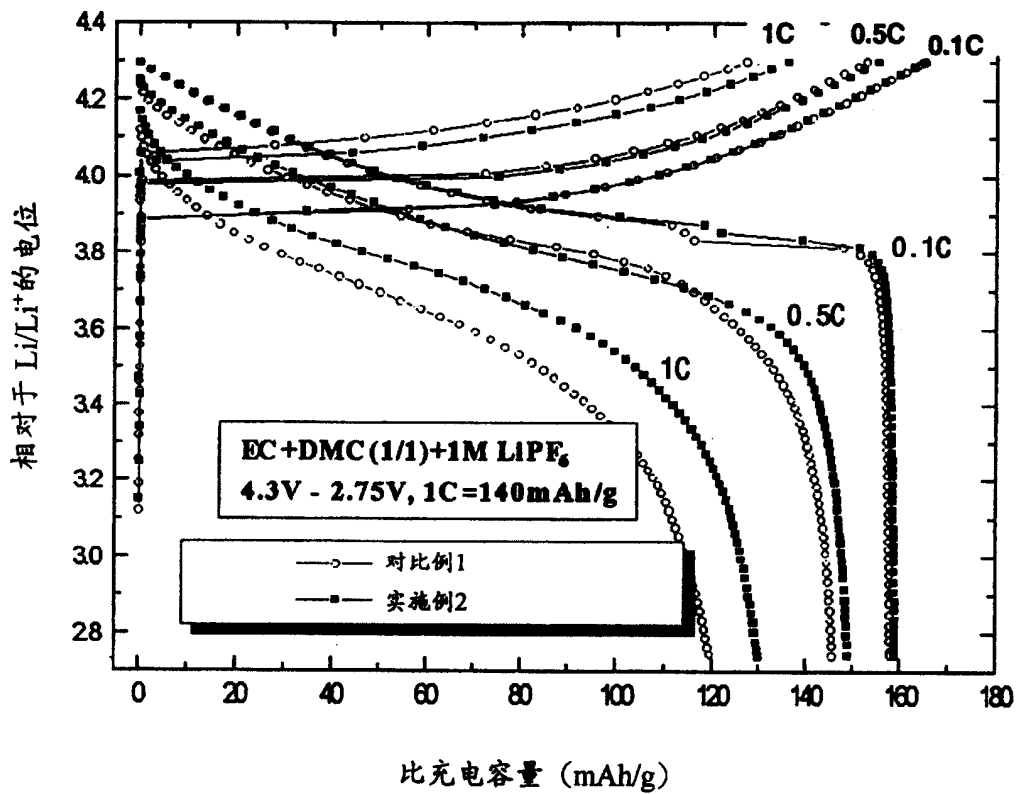


图 1

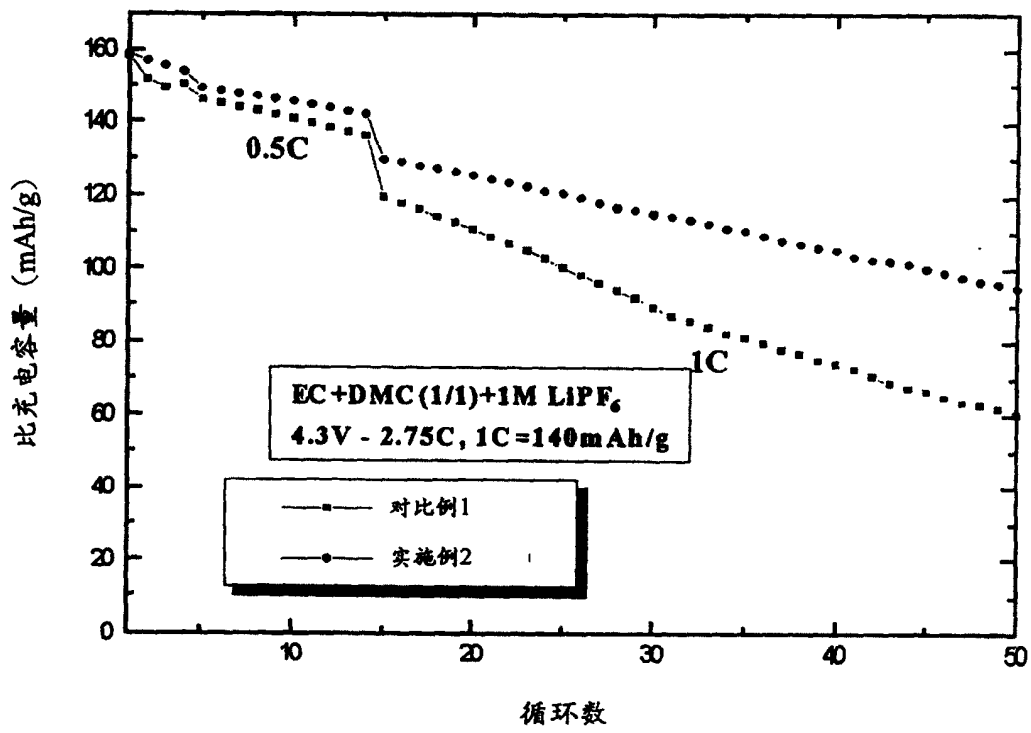


图 2

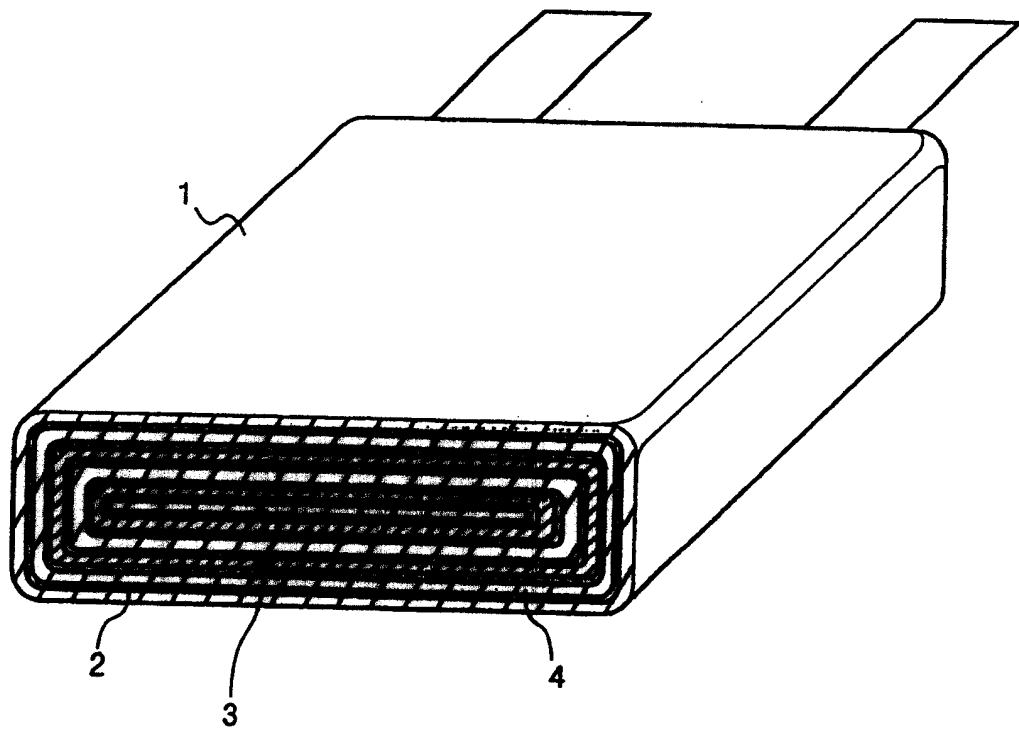


图 3