



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103700834 B

(45)授权公告日 2016.11.02

(21)申请号 201210373357.5

(22)申请日 2012.09.27

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103700834 A

(43)申请公布日 2014.04.02

(73)专利权人 清华大学  
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 李亚栋 陆君 王威扬 彭卿

(51)Int.Cl.  
*H01M 4/505*(2010.01)  
*H01M 4/525*(2010.01)  
*H01M 4/485*(2010.01)

(56)对比文件

CN 102394297 A,2012.03.28,  
CN 102394297 A,2012.03.28,  
CN 102201573 A,2011.09.28,  
CN 102569773 A,2012.07.11,  
CN 101997113 A,2011.03.30,

审查员 何小丽

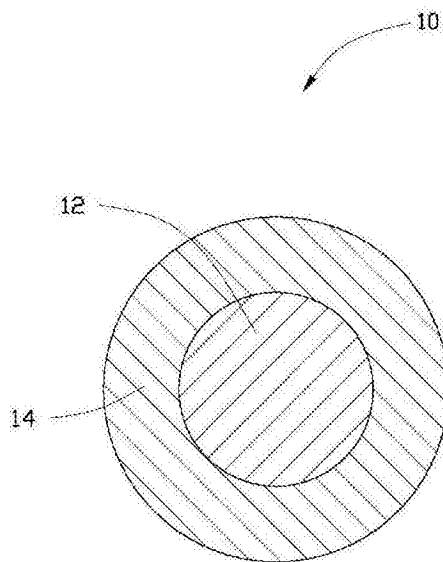
权利要求书1页 说明书10页 附图16页

(54)发明名称

锂离子电池正极复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种锂离子电池正极复合材料的制备方法,其包括:制备一复合前驱体,该复合前驱体包括正极活性物质前驱体及包覆于该正极活性物质前驱体表面的包覆层前驱体;以及将该复合前驱体与锂源化合物反应,使该复合前驱体中的包覆层前驱体及正极活性物质前驱体同时锂化,从而生成该正极复合材料。



1. 一种锂离子电池正极复合材料的制备方法,其包括:

将正极活性物质前驱体分散于液相溶剂,以形成固液混合物,且该正极活性物质前驱体不溶于该液相溶剂,该正极活性物质前驱体为过渡金属元素的含氧化合物,该过渡金属元素的含氧化合物选自氢氧化物及含氧酸盐中的至少一种,或者该过渡金属元素的含氧化合物进一步带有结晶水,该液相溶剂仅为有机溶剂;

向该固液混合物中加入包覆试剂;

通过加热该加入包覆试剂的固液混合物,使该包覆试剂发生水解反应,在该正极活性物质前驱体表面生成包覆层前驱体,得到复合前驱体,该包覆层前驱体是+4价的金属元素的金属氧化物或金属氢氧化物;以及

将该复合前驱体与锂源化合物反应,使该复合前驱体中的包覆层前驱体及正极活性物质前驱体锂化,从而生成该正极复合材料。

2. 如权利要求1所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该包覆层前驱体与该锂源化合物反应生成具有单斜晶系结构、空间群为C2/c的锂-金属复合氧化物。

3. 如权利要求1所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该正极活性物质前驱体与该锂源化合物反应生成该正极活性物质。

4. 如权利要求3所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该正极活性物质前驱体是过渡金属元素的氢氧化物、含氧酸盐及氧化物中的至少一种。

5. 如权利要求4所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该过渡金属元素的含氧酸盐是该过渡金属元素的草酸盐、乙酸盐、碳酸盐及碱式氧化物中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该包覆层前驱体为原位生成在该正极活性物质前驱体表面的连续层状结构。

7. 如权利要求1所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该包覆试剂包括金属卤化物及金属有机酯中的至少一种。

8. 如权利要求1所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该包覆试剂包括钛酸二乙酯、钛酸四丁酯、锆酸四丁酯、锡酸四丁酯、四氯化钛、四氯化锆、四氯化锡、四氯化铅、四氯化锗、四氯化钨、四氯化钼及氯化锰中的至少一种。

9. 如权利要求1所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该加热加入有包覆试剂的固液混合物的步骤为在水热釜中进行。

10. 如权利要求1所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该正极复合材料包括正极活性物质及包覆于该正极活性物质表面的包覆层,该包覆层的材料的通式为 $[Li_{1-2a}Ma□_a][Li_{1/3-2b-c}M_bN_{3c}A_{2/3-2c}□_b]O_2$ ,其中A为具有+4价的金属元素,M及N为掺杂元素,“□”代表 $Li^+$ 位空穴, $0 \leq 2a < 1$ , $0 \leq 2b+c < 1/3$ ,且 $0 \leq 2c < 2/3$ 。

11. 如权利要求10所述的锂离子电池正极复合材料的制备方法,其特征在于,该正极复合材料对应的具有与该正极活性物质相同或相似的形状。

## 锂离子电池正极复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是一种新型的绿色化学电源,与传统的镍镉电池、镍氢电池相比具有电压高、寿命长、容量和能量密度大、体积小、自放电率低等优点。自1990年初次进入市场以来,使用范围越来越广,已经被广泛用于各种便携式电子设备。随着新能源汽车的兴起,锂离子电池以其优异的特性,被认为是新能源汽车理想的储能设备之一。

[0003] 目前,锂离子电池的制约因素在于其循环过程中伴随的容量衰减,以及由此导致的较差的循环寿命。容量衰减的原因一方面正极活性物质的本征结构随着循环的进行逐渐发生不可逆改变,另外一方面当正极活性物质脱锂时,氧化性增强,容易与有机电解液发生反应,从而使正极活性物质损失,导致容量衰减。因此,如何提高正极活性物质在电池循环过程中的稳定性,降低电极副反应程度,是提高锂离子电池循环寿命的关键。

[0004] 对锂离子电池正极活性物质的颗粒表面采用其它材料包覆,是现有技术中对正极活性物质进行改性的常用方法。例如,在磷酸铁锂的颗粒表面包覆一层碳可以有效解决磷酸铁锂导电性较差的问题,使包覆有碳层的磷酸铁锂具有较好的导电性。然而,现有技术中对正极活性物质在电池循环过程中的稳定性的改进问题并没有得到很好的解决。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,确有必要提供一种具有较好的循环稳定性的锂离子电池正极复合材料的制备方法。

[0006] 一种锂离子电池正极复合材料的制备方法,其包括:制备一复合前驱体,该复合前驱体包括正极活性物质前驱体及包覆于该正极活性物质前驱体表面的包覆层前驱体;以及将该复合前驱体与锂源化合物反应,使该复合前驱体中的包覆层前驱体及正极活性物质前驱体同时锂化,从而生成该正极复合材料。

[0007] 相较于现有技术,本发明提供的正极复合材料中,该包覆层的材料为具有单斜晶系结构、空间群为C2/c的锂-金属复合氧化物,该包覆层的氧化物是一个层状结构的化合物,层间具有二维的锂离子通道,并且在晶体C轴方向上存在一维的锂离子通道,因此具有良好的锂离子传导能力,从而可以使该正极复合材料具有较好的倍率性能。另外,由于该锂-金属复合氧化物的化学性质稳定,不与锂离子电池电解液反应,从而阻断了正极活性物质和电解液的直接接触,抑制电池循环过程中副反应的发生,使锂离子电池具有较好的循环稳定性和电池寿命。

### 附图说明

[0008] 图1为本发明实施例正极复合材料的结构示意图。

[0009] 图2为本发明实施例正极复合材料的制备方法的过程示意图。

- [0010] 图3为本发明实施例复合前驱体的制备过程示意图。
- [0011] 图4为本发明实施例1包覆有Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCoO}_2$ 的XRD图谱。
- [0012] 图5为图4的局部放大图。
- [0013] 图6为本发明实施例1与实施例1的对比例的电池循环性能测试图。
- [0014] 图7为本发明实施例1与实施例1的对比例的电池倍率性能测试图。
- [0015] 图8为本发明实施例3包覆有Mn离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的XRD图谱。
- [0016] 图9为本发明实施例3与实施例3的对比例的电池倍率性能测试图。
- [0017] 图10为本发明实施例3与实施例3的对比例的电池循环性能测试图。
- [0018] 图11为本发明实施例5包覆有Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的XRD图谱。
- [0019] 图12为本发明实施例5的电池倍率性能测试图。
- [0020] 图13为本发明实施例5的对比例包覆有Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电池倍率性能测试图。
- [0021] 图14为本发明实施例7-9分别包覆有Co离子和Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{Li}(\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 以及 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的XRD图谱。
- [0022] 图15为本发明实施例7-9与对应对比例的电池倍率性能测试图。
- [0023] 图16为本发明实施例7-9与对应对比例的电池循环性能测试图。
- [0024] 图17为本发明实施例11包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 的XRD图谱。
- [0025] 图18为本发明实施例11的电池循环性能测试图。
- [0026] 图19为本发明实施例11的电池倍率性能测试图。
- [0027] 主要元件符号说明

[0028]

正极复合材料	10
正极活性物质	12
包覆层	14
复合前驱体	100
正极活性物质前驱体	120, 120'
包覆层前驱体	140
包覆试剂	144
锂源化合物	160
结晶水	180

[0029] 如下具体实施方式将结合上述附图进一步说明本发明。

### 具体实施方式

[0030] 下面将结合附图及具体实施例对本发明提供的锂离子电池正极复合材料及其制备方法作进一步的详细说明。

[0031] 请参阅图1,本发明实施例提供一种锂离子电池正极复合材料10,其包括正极活性物质12及包覆于该正极活性物质12表面的包覆层14。

[0032] 【正极活性物质】

[0033] 该正极活性物质12可以为现有的锂离子电池中常用的正极活性物质。例如可以是锂-过渡金属复合氧化物,该过渡金属元素可以举例为镍、钴、锰中的一种或多种。该正极活性物质的晶体结构可以是尖晶石结构、层状结构或橄榄石型结构等。例如,该锂-过渡金属复合氧化物的化学式可以为 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{LyO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{LyO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{LyO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{LzO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{i-n}\text{Mn}_{j-m}\text{LnRmO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{i-n}\text{Co}_{j-m}\text{LnRmO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Co}_{i-n}\text{Mn}_{j-m}\text{LnRmO}_4$ , 或 $\text{Li}_x\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{Mn}_f\text{L}_g\text{O}_2$ 。其中 $0.1 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $i+j=2$ ,  $0 \leq m < 0.2$ ,  $0 \leq n < 0.2$ ,  $0 < i-n < 2$ ,  $0 < j-m < 2$ ,  $0 < d < 1$ ,  $0 < e < 1$ ,  $0 < f < 1$ ,  $0 \leq g \leq 0.2$ ,  $d+e+f+g=1$ ,  $0 \leq z < 2$ , 优选地,  $0 \leq z < 0.1$ ,  $0.1 < y < 0.5$ 。其中,L和R为掺杂元素,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Co、Ni、Mn、Cr、V、Ti、Sn、Cu、Al、Fe、B、Sr、Ca、Nd、Ga及Mg中的至少一种。

[0034] 更为优选地,该正极活性物质12包括层状结构钴酸锂( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、层状结构锰酸锂( $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ )、尖晶石型锰酸锂( $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ )、锂镍锰氧化物( $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )及锂镍钴锰氧化物( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )中的至少一种。

[0035] 【包覆层】

[0036] 该包覆层14的材料为具有单斜晶系结构、空间群为C2/c的锂-金属复合氧化物,通式可以是 $\text{Li}_2\text{AO}_3$ ,其中A为具有+4价的金属元素,优选为Ti、Sn、Mn、Pb、Te、Ru、Hf及Zr中的至少一种,如 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{PbO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{TeO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ 及 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 。

[0037] 另外,该锂-金属复合氧化物也可以是掺杂的 $\text{Li}_2\text{AO}_3$ ,归一化通式可以写作 $[\text{Li}_{1-2a}\text{Ma}_a]^\alpha[\text{Li}_{1/3-2b-c}\text{MbN}_3\text{cA}_{2/3-2c-b}]^\beta\text{O}_2$ ,其中M及N为掺杂元素,“ ”代表 $\text{Li}^+$ 位空穴, $0 \leq 2a < 1$ ,  $0 \leq 2b+c < 1/3$ ,且 $0 \leq 2c < 2/3$ , $[\ ]^\alpha$ 表示 $[\ ]$ 内的元素位于层间的八面体位点, $[\ ]^\beta$ 表示 $[\ ]$ 内的元素位于层内的八面体位点。该归一化通式中 $\text{Li}_{1-2a}\text{Ma}_a$ 位于层间八面体位点, $\text{Li}_{1/3-2b-c}\text{MbN}_3\text{cA}_{2/3-2c-b}$ 位于层内八面体位点。具体来说,未掺杂的 $\text{Li}_2\text{AO}_3$ 归一化通式可以写作 $[\text{Li}]^\alpha[\text{Li}_{1/3}\text{A}_{2/3}]^\beta\text{O}_2$ , $[\ ]^\alpha$ 表示 $[\ ]$ 内的元素位于层间的八面体位点,为 $\text{Li}^+$ 所占据; $[\ ]^\beta$ 表示 $[\ ]$ 内的元素位于层内的八面体位点,被 $\text{Li}^+$ 和 $\text{A}^{4+}$ 占据,且比例为1:2。当掺杂元素M取代一定量层间和层内的 $\text{Li}^+$ 时,同时还产生等量的空穴( )。这些空穴有助于锂离子在该包覆层14中迁移。另外,掺杂元素N可以同时取代一定量层内的 $\text{Li}^+$ 和 $\text{A}^{4+}$ 。

[0038] 具体地,M及N优选为碱金属元素、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,进一步优选地,M及N选自Co、Ni、Mn、Cr、V、Ti、Sn、Cu、Al、Fe、B、Sr、Ca、Nd、Ga及Mg中的至少一种。

[0039] 另外,该掺杂的 $\text{Li}_2\text{AO}_3$ 中的掺杂元素M及N中的至少一个可以来自该正极活性物质12中的锂-过渡金属复合氧化物。M及N中的至少一个可以与该正极活性物质12中的锂-过渡金属复合氧化物的过渡金属元素相同。举例来说,当该正极活性物质12的过渡金属元素为Ni和Co,如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 时,且A=Ti时,该归一化通式可以为 $[\text{Li}_{1-2a}\text{Ni}_a]^\alpha[\text{Li}_{1/3-2b-c}\text{Ni}_b\text{Co}_{3c}\text{Ti}_{2/3-2c-b}]^\beta\text{O}_2$ ,层间和层内的 $\text{Li}^+$ 均可被 $\text{Ni}^{2+}$ 所取代,并同时得到等量的锂离子空穴。另外, $\text{Co}^{3+}$ 同时取代层内的 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Ti}^{4+}$ 离子,使单斜结构的 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 更接近层状结构的 $\text{LiMO}_2$ ,有助于提高包覆层14和 $\text{LiMO}_2$ 型正极活性物质12的结合力。

[0040] 该包覆层14优选为连续的锂-金属复合氧化物层。更为优选地,该包覆层14具有均匀的厚度。在本实施例中,该包覆层14为原位生成在该正极活性物质12表面,具有均匀厚度的连续的锂-金属复合氧化物层。

[0041] 该包覆层14在该正极复合材料10中的质量百分含量优选为0.05%至7%,更为优选

为5%。该包覆层14的厚度优选为2纳米至20纳米。可以理解,锂离子电池的正极中可以包括大量该正极活性物质12,该包覆层14为单独包覆在该单个正极活性物质12的表面。在优选的实施例中,在锂离子电池的正极中,每个正极活性物质12的表面均包覆有该包覆层14。该包覆层14优选为完整的包覆在该正极活性物质12的整个表面。该正极活性物质12的粒径不限,可根据需要进行选择,优选为1微米至500微米。该正极活性物质12的形状不限,可以为球状、棒状、针状、片状、不规则形状或它们的组合。该包覆层14单独包覆在该正极活性物质12表面,从而使该正极复合材料10仍然对应的具有球状、棒状、针状、片状、不规则形状等与该正极活性物质12相同或相似的形状。

[0042] 【正极复合材料的制备方法】

[0043] 本发明实施例提供一种正极复合材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0044] S1,制备一复合前驱体,该复合前驱体包括正极活性物质前驱体及包覆于该正极活性物质前驱体表面的包覆层前驱体;

[0045] S2,将该复合前驱体与锂源化合物反应,使该复合前驱体中的包覆层前驱体及正极活性物质前驱体锂化,从而生成该正极复合材料。

[0046] 该正极活性物质前驱体为可以与该锂源化合物反应生成该正极活性物质的化合物,具体可以为过渡金属元素的含氧化合物。具体地,该过渡金属元素可以举例为镍、钴、锰中的一种或多种。该过渡金属元素的含氧化合物具体可以选自氢氧化物、含氧酸盐及氧化物中的至少一种。该过渡金属元素的含氧酸盐可以举例为草酸盐、乙酸盐、碳酸盐及碱式氧化物。具体地,该过渡金属元素的含氧酸盐可举例为氢氧化钴、氢氧化镍、氢氧化锰、草酸镍、草酸锰、草酸钴、碱式氧化锰、碱式氧化钴、碱式氧化镍、碳酸锰、碳酸镍、碳酸钴中的至少一种。该过渡金属元素的含氧化合物可进一步带有结晶水。

[0047] 该包覆层前驱体可以是具有+4价的金属元素的金属氧化物或金属氢氧化物,具体可以举例为二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )、二氧化铅( $\text{PbO}_2$ )、二氧化碲( $\text{TeO}_2$ )、二氧化钌( $\text{RuO}_2$ )、二氧化铪( $\text{HfO}_2$ )及二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )中的至少一种。

[0048] 该锂源化合物可选择为氢氧化锂、氯化锂、硫酸锂、硝酸锂、磷酸二氢锂、醋酸锂中的一种或多种。

[0049] 请参阅图2,上述方法可以用于制备该正极复合材料10,该复合前驱体100包括包覆层前驱体140及正极活性物质前驱体120。包覆层前驱体140是可以与锂源化合物反应生成该包覆层14的前驱体。也就是说,该包覆层前驱体140是可以与该锂源化合物反应生成具有单斜晶系结构、空间群为C2/c的锂-金属复合氧化物的化合物。该正极活性物质前驱体120是可以与锂源化合物反应生成该正极活性物质12的前驱体。该包覆层前驱体为原位生成在该正极活性物质前驱体表面的连续层状结构。该锂源化合物160同时与该正极活性物质前驱体120及该包覆层前驱体140反应,生成该正极活性物质12及该包覆于该正极活性物质12表面的包覆层14。该包覆层前驱体140优选为单独包覆在单个该正极活性物质前驱体120的表面。

[0050] 在本实施例中,该步骤S1可以包括以下步骤:

[0051] S11,将该正极活性物质前驱体分散于一液相溶剂,以形成一固液混合物,且该正极活性物质前驱体不溶于该液相溶剂;

[0052] S12,向该固液混合物中加入一包覆试剂;

[0053] S13,通过加热该加入有包覆试剂的固液混合物,使该包覆试剂在该正极活性物质前驱体表面生成该包覆层前驱体,得到该复合前驱体。

[0054] 在本实施例中,当该过渡金属元素的含氧化合物选自氢氧化物及含氧酸盐中的至少一种,或者该过渡金属元素的含氧化合物进一步带有结晶水时,该液相溶剂可以仅为有机溶剂。该氢氧化物、含氧酸盐或带有的结晶水可通过加热缓慢释放出水,与该包覆试剂进行反应。该有机溶剂可以举例为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、丙酮、二氯乙烷、氯仿等常用有机溶剂。

[0055] 该包覆试剂优选为液态或溶液,或者可溶于该液相溶剂。该包覆试剂可以包括金属卤化物及金属有机酯中的至少一种,具体可以是具有+4价的金属元素的金属卤化物或金属有机酯,具体可以举例为钛酸二乙酯、钛酸四丁酯、锆酸四丁酯、锡酸四丁酯、四氯化钛、四氯化锆、四氯化锡、四氯化铅、四氯化钨、四氯化钼、四氯化钨及氯化锰。

[0056] 在该步骤S11中,可以通过超声振荡或机械搅拌等方法,将该正极活性物质前驱体均匀分散于该液相溶剂中。

[0057] 在该步骤S12中,该包覆试剂加入的摩尔量优选为该正极活性物质前驱体的0.1%至20%。该包覆试剂加入该固液混合物后可进一步包括一将该包覆试剂与该固液混合物均匀混合。具体可以通过超声振荡或机械搅拌的方式,使该包覆试剂与该固液混合物充分均匀混合。

[0058] 在该步骤S13中,该加入有包覆试剂的固液混合物可直接在开放环境中加热或放入水热釜中进行加热。该水热釜可以为一密封高压釜,在该加热反应过程中提供大于1个大气压的压力。该加热温度根据压力条件及包覆试剂的不同而变化,可以选择为80℃至200℃。该加热时间根据加热温度及包覆试剂的量而变化,可以选择为10分钟至12小时。在该步骤S13的加热过程中,该包覆试剂发生水解反应,在该正极活性物质前驱体表面生成该包覆层前驱体。

[0059] 请参阅图3,当该正极活性物质前驱体120含有结晶水180时,该加热步骤使该结晶水180逐渐脱出,并与该包覆试剂144发生反应,形成包覆层前驱体140包覆在结晶水脱出的正极活性物质前驱体120'表面。

[0060] 通过采用无水的液相溶剂,仅靠正极活性物质前驱体提供水,使包覆试剂发生反应,可以使反应易于控制且生成形貌更好,更为均匀的包覆层前驱体。

[0061] 在另一实施例中,该步骤S1可包括以下步骤:

[0062] S11',将该正极活性物质前驱体分散于一液相溶剂,以形成一固液混合物,且该正极活性物质前驱体不溶于该液相溶剂;

[0063] S12',向该固液混合物中加入一包覆试剂;

[0064] S13',使该包覆试剂与水反应并发生分解,在该正极活性物质前驱体表面生成该包覆层前驱体,得到该复合前驱体。

[0065] 上述步骤S11'-S13'与S11-S13基本相同,区别仅在当该正极活性物质前驱体120本身不带结晶水或为氧化物时,可通过外加水的步骤使该包覆试剂与水反应产生分解。具体地,该液相溶剂可为有机溶剂和少量水形成的混合溶剂。当该液相溶剂中仅含有有机溶剂时,该步骤S13'中可进一步包括一向该固液混合物中加入水的步骤。该加入的水的量可以由该包覆试剂的加入量加以确定。总之,该固液混合物中可以有少量水,该固液混合物中

水与有机溶剂的体积比优选小于或等于1:10,更为优选小于1:50。另外,该固液混合物中水的量可以由该包覆试剂的加入量加以确定。

[0066] 在该步骤S2中,通过将将该复合前驱体与锂源化合物反应,可以使该复合前驱体中的包覆层前驱体及正极活性物质前驱体锂化。该复合前驱体与该锂源化合物可进行高温固相反应,具体可以先将该复合前驱体与该锂源化合物均匀混合形成固相混合物,再将该固相混合物在固相反应温度下加热。具体地,该复合前驱体与该锂源化合物可先通过机械搅拌或球磨的方式均匀混合。该高温固相反应的温度可以根据该复合前驱体的材料而定,具体可以为400℃至900℃,反应时间可以为2至12小时。另外,在将该固相混合物在该高温固相反应温度下加热之前,可预先将该固相混合物在一较低温度下预烧结,以使复合前驱体充分分解,该较低温度可以为350℃至400℃,时间可以为0.5小时至1小时。在预烧结之后,可不经过降温,直接将温度升至该高温固相反应温度。该锂源化合物与该复合前驱体的比例可以根据该正极活性物质前驱体及该包覆层前驱体分别生成正极活性物质及包覆层所需要的锂的量加以确定,另外,由于锂在高温加热时易挥发,因此该锂源化合物相对于该复合前驱体可以为化学计量比过量,例如该锂源化合物与该复合前驱体的化学计量比可以为1:1至1.2:1。在正极活性物质前驱体锂化并生成正极活性物质的同时,该锂源化合物也和该包覆层前驱体反应,直接在该正极活性物质表面生成该包覆层,由于该高温固相反应过程中该包覆层前驱体与该正极活性物质前驱体共同进行高温处理,且均形成锂化物,因此该生成的正极活性物质及包覆层之间存在较强的化学键合力,从而使该包覆层结构致密连续,且厚度均匀。

[0067] 可以理解,该包覆试剂可以含有不止一种该+4价的金属元素,从而可以最终形成具有多种锂-金属复合氧化物混合的包覆层14。另外,该正极活性物质前驱体也可以含有不止一种该过渡金属元素的含氧化合物,从而可以最终形成二元、三元或多元正极活性物质。另外,该正极活性物质前驱体还可以进一步包含上述掺杂元素L和R,从而可以最终形成元素掺杂的正极活性物质。

[0068] 本发明实施例提供的正极复合材料中,该包覆层的材料为具有单斜晶系结构、空间群为C2/c的锂-金属复合氧化物,在晶体C轴方向上存在一维的锂离子通道,因此具有良好的锂离子传导能力,从而可以使该正极复合材料具有较好的倍率性能。另外,由于该锂-金属复合氧化物的化学性质稳定,不与锂离子电池电解液反应,从而阻断了正极活性物质和电解液的直接接触,抑制电池循环过程中副反应的发生。

[0069] 进一步地,本发明实施例通过先制备一核-壳结构的前驱体,再将该核-壳结构的前驱体的核及壳同时锂化,一次形成该正极复合材料。上述原位包覆的方法形成的包覆层并非将包覆材料松散的堆积在正极活性物质表面,而是连续的包覆材料层,具有均匀的厚度和连续的晶体结构,包覆层和正极活性物质之间的结合牢固致密,有效的减少了晶错,提高了锂离子在包覆层中的迁移率,从而使该正极复合材料具有较好的循环稳定性。

[0070] **【实施例】**

[0071] 实施例1

[0072] 称取0.25克 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,超声分散或搅拌分散于10mL乙醇中,得到固液混合物。向该固液混合物中加入钛酸四丁酯,加入的钛酸四丁酯的摩尔量为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的10%。继续超声振荡或搅拌后,将该固液混合物转入干洁的水热釜中,在150℃下加热3小时后取出,得到均匀



的非晶TiO<sub>2</sub>层形成于Co(OH)<sub>2</sub>表面。将该复合前驱体与化学计量比的LiOH·H<sub>2</sub>O混合,并使乙醇完全蒸干,然后以3℃/分钟的升温速率升温至800℃,并在800℃下焙烧5小时,自然降温,得到产物为包覆有Co离子掺杂Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>的LiCoO<sub>2</sub>。请参阅图4,将该产物进行XRD测试,显示得到了纯相的LiCoO<sub>2</sub>。请参阅图5,局部放大该XRD图,可见Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>特征峰,并且,Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>在23度附近的特征峰消失,说明形成的Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>中存在Co<sup>3+</sup>掺杂。

[0073] 将该实施例1制备的正极复合材料与导电剂、粘结剂混合设置在正极集流体表面,形成正极,负极采用金属锂,将正极及负极通过隔膜间隔并以电解液浸润组装成锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0074] 作为与实施例1的对比,采用未包覆的钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)替换上述正极复合材料,其它条件不变,组装锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0075] 请参阅图6,将上述两种锂离子电池在室温下以1C电流进行恒流充放电,从图6中明显可以看到采用Co离子掺杂Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>的LiCoO<sub>2</sub>的锂离子电池具有更高的首次放电比容量(约140mAh/g),及良好的容量保持率,在100次循环后电池容量几乎不衰减。而未包覆的钴酸锂的锂离子电池首次放比电容量只有约128mAh/g,且经过100次充放电循环后容量减少至90mAh/g以下。

[0076] 请参阅图7,将上述两种电池以不同倍率的电流进行倍率性能测试,可以看到,未包覆的钴酸锂的锂离子电池以1C、2C、3C、4C、5C及10C倍率进行恒流充放电,随着电流倍率逐渐提高,比容量迅速衰减,到10C电流时放电比容量仅有约110mAh/g。而采用Co离子掺杂Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>的LiCoO<sub>2</sub>的锂离子电池以1C、5C、10C、15C、20C及25C倍率进行恒流充放电,随着电池倍率的提高,比容量下降缓慢,10C时电池的放电比容量仍然可以达到约137mAh/g,25C时电池的放电比容量仍比未包覆的钴酸锂的电池10C时的放电比容量高。

[0077] 实施例2

[0078] 与实施例1条件完全相同,区别仅在于将该Co(OH)<sub>2</sub>替换为CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O。

[0079] 实施例3

[0080] 称取0.25克MnOOH,超声分散或搅拌分散于10mL乙醇中,得到固液混合物。向该固液混合物中加入钛酸四丁酯,加入的钛酸四丁酯的摩尔量为MnOOH的5%。继续超声振荡或搅拌后,将该固液混合物转入干洁的水热釜中,在150℃下加热3小时后取出,得到均匀的非晶TiO<sub>2</sub>层形成于MnOOH表面。将该复合前驱体与化学计量比的LiOH·H<sub>2</sub>O混合,并使乙醇完全蒸干,然后以3℃/分钟的升温速率升温至800℃,并在800℃下焙烧5小时,自然降温,得到包覆有Mn离子掺杂Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。请参阅图8,将该产物进行XRD测试,显示得到了纯相的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,而所有Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>特征峰消失,这是由Mn离子掺杂Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>所造成。进一步地,对该产物进行XPS分析,XPS测试结果得到的Ti的含量为15.29%,该结果远远大于加入量5%,说明Ti主要存在于表面。进一步计算可以得出,Ti元素仅存在于XPS可探测的10nm的表面层内。

[0081] 将该实施例3制备的正极复合材料与导电剂、粘结剂混合设置在正极集流体表面,形成正极,负极采用金属锂,将正极及负极通过隔膜间隔并以电解液浸润组装成锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0082] 作为与实施例3的对比,采用未包覆的尖晶石锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)替换上述正极复合材料,其它条件不变,组装锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0083] 请参阅图9,将上述两种电池以不同倍率的电流进行倍率性能测试,可以看到,以

0.5C、1C、3C及7C倍率进行恒流充放电时,随着电流倍率逐渐提高,未包覆的尖晶石锰酸锂的锂离子电池比容量迅速衰减,到7C电流时放电比容量仅有不到20mAh/g。而采用Mn离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的锂离子电池,随着电池倍率的提高,比容量下降缓慢,7C时电池的放电比容量仍然可以达到约40mAh/g。

[0084] 请参阅图10,将上述两种锂离子电池在室温(25℃)以5C电流进行恒流充放电,从图10中明显可以看到采用Mn离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的锂离子电池具有更高的首次放电比容量(约55mAh/g),及良好的容量保持率,在100次循环后电池容量几乎不衰减。

[0085] 实施例4

[0086] 与实施例3条件完全相同,区别仅在于将该钛酸四丁酯替换为锆酸四丁酯,得到的产物为包覆有Mn离子掺杂 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。

[0087] 实施例5

[0088] 称取0.25克 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 超声分散或搅拌分散于10mL乙醇中,得到固液混合物。向该固液混合物中加入钛酸四丁酯,加入的钛酸四丁酯的摩尔量为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 的5%。继续超声振荡或搅拌后,将该固液混合物转入干洁的水热釜中,在150℃下加热3小时后取出,得到均匀的非晶 $\text{TiO}_2$ 层形成于 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 表面。将该复合前驱体与化学计量比的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合,并使乙醇完全蒸干,然后以3℃/分钟的升温速率升温至800℃,并在800℃下焙烧5小时,自然降温,得到产物为包覆有 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。请参阅图4,将该产物进行XRD测试,显示得到了纯相的尖晶石型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 。而所有 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 特征峰消失,这是由Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 所造成。进一步地,对该产物进行XPS分析,XPS测试结果得到的Ti的含量为11.2%,该结果远远大于加入量5%,说明Ti主要存在于产物的表面。进一步计算可以得出,Ti元素仅存在于XPS可探测的10nm的产物的表面层内。此外,Ni元素的含量为41%,该结果也明显高于Ni元素在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的摩尔含量(25%),表明部分Ni离子掺杂于所述 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 包覆层。

[0089] 将该实施例5制备的正极复合材料与导电剂、粘结剂混合设置在正极集流体表面,形成正极,负极采用金属锂,将正极及负极通过隔膜间隔并以电解液浸润组装成锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0090] 作为与实施例5的对比,采用未包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 替换上述正极复合材料,其它条件不变,组装锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0091] 请参阅图12以及图13,将上述两种电池以不同倍率的电流进行倍率性能测试,从图12可以看到,未包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的锂离子电池以0.5C、1C、2C、3C、4C、5C、7C及10C倍率进行恒流充放电,随着电流倍率逐渐提高,比容量迅速衰减,到10C电流时放电比容量仅有约40mAh/g。请参阅图13,而采用Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的锂离子电池以0.5C、1C、2C、3C、4C、5C、7C及10C倍率进行恒流充放电,随着电池倍率的提高,比容量下降缓慢,10C时电池的放电比容量仍然可以达到约60mAh/g,表明包覆有 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有较好的容量保持率以及倍率性能。

[0092] 实施例6

[0093] 与实施例5条件完全相同,区别仅在于将该钛酸四丁酯替换为锆酸四丁酯,得到的产物为包覆有Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0094] 实施例7

[0095] 称取0.25克 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{C}_2\text{O}_4(\text{mH}_2\text{O})$ 超声分散或搅拌分散于10mL乙醇中,得到固液混合物。向该固液混合物中加入钛酸四丁酯,加入的钛酸四丁酯的摩尔量为 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{C}_2\text{O}_4(\text{mH}_2\text{O})$ 的5%。继续超声振荡或搅拌后,将该固液混合物转入干洁的水热釜中,在150℃下加热3小时后取出,得到均匀的非晶 $\text{TiO}_2$ 层形成于 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{C}_2\text{O}_4(\text{mH}_2\text{O})$ 表面。将该复合前驱体与化学计量比的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合,并使乙醇完全蒸干,然后以3℃/分钟的升温速率升温至800℃,并在800℃下焙烧5小时,自然降温,得到包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0096] 实施例8

[0097] 与实施例7条件完全相同,区别仅在于将该 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{C}_2\text{O}_4(\text{mH}_2\text{O})$ 替换为 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{C}_2\text{O}_4(\text{mH}_2\text{O})$ ,得到的产物为包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0098] 实施例9

[0099] 与实施例7条件完全相同,区别仅在于将该 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{C}_2\text{O}_4(\text{mH}_2\text{O})$ 替换为 $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{C}_2\text{O}_4(\text{mH}_2\text{O})$ ,得到的产物为包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0100] 请参阅图14,将上述实施例7-9的产物进行XRD测试,显示分别得到了纯相的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (图中分别用811-Ti、622-Ti以及433-Ti表示)。从图中无法观察到 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的特征峰,这是因为Co和Ni的掺杂所导致的。进一步地,对包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 进行XPS分析,XPS测试结果得到的Ti的含量为23.3%,该结果远远大于加入量5%,说明Ti主要存在于产物表面。进一步计算可以得出,Ti元素仅存在于XPS可探测的10nm的产物的表面层内。此外,Ni元素的含量为31.5%,该结果高于Ni元素在 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 中的含量(31.5%)。同样地,产物中Co元素的含量为46%,也高于Co元素在 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 中的含量(40%),这一结果进一步表明Co离子和Ni离子掺杂于所述 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 包覆层。将该实施例7-9制备的正极复合材料分别与导电剂、粘结剂混合设置在正极集流体表面,形成三种正极,负极采用金属锂,将正极及负极通过隔膜间隔并以电解液浸润分别组装成三种锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0101] 作为与实施例7-9的对比,对应地,分别采用未包覆的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (图中分别用811、622以及433表示)替换上述实施例7-9的正极复合材料,其它条件不变,组装三种锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0102] 请参阅图15,将上述六种电池以不同倍率的电流进行倍率性能测试,可以看到,未包覆的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的锂离子电池分别以0.5C、1C、2C、3C、4C、5C、7C及10C倍率进行恒流充放电,随着电流倍率逐渐提高,比容量迅速衰减。而采用包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的三种锂离子电池以0.5C、1C、2C、3C、4C、5C、7C及10C倍率分别进行恒流充放电,随着电池倍率的提高,比容量下降缓慢。以 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 为例,未包覆的 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的锂离子电池在10C电流时放电比容量仅有约75mAh/g。而包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的锂离子电池在10C电流时放电比容量仍然可以达到约125mAh/g。上述结果表明包覆有 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 具有较好的容量保持率以及倍率性能。

[0103] 请参阅图16,将上述六种锂离子电池在室温下(25°C)下以2C电流进行恒流放电,从图16中可以明显看出具有包覆层的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的锂离子电池具有更高的首次放电比容量,分别为约131mAh/g、126mAh/g和110mAh/g,而且从图中可以看出该具有包覆层的正极材料的锂离子电池均具有良好的容量保持率,在100次循环后电池容量几乎不衰减。而未包覆的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的锂离子电池的首次放电比容量分别只有约117mAh/g、100mAh/g和108mAh/g,且经过100次充放电循环后容量分别减少至约98mAh/g、80mAh/g和69mAh/g,容量衰减较大。

[0104] 实施例10

[0105] 与实施例7条件完全相同,区别仅在于将该钛酸四丁酯替换为锆酸四丁酯,得到的产物为包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0106] 实施例11

[0107] 与实施例1条件完全相同,区别仅在于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 替换为 $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ ,得到的产物为Co离子和Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 。

[0108] 请参阅图17,将实施例11的产物进行XRD测试,从图中无法观察到 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的特征峰,这是因为Co和Ni在 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 中的掺杂所导致的。

[0109] 与实施例1的条件相同,将该实施例11制备的正极复合材料与导电剂、粘结剂混合设置在正极集流体表面,形成正极,负极采用金属锂,将正极及负极通过隔膜间隔并以电解液浸润组装成锂离子电池,进行充放电性能测试。

[0110] 请参阅图18,将实施例11的锂离子电池在室温下以2C电流进行恒流充放电,从图中可以看出,采用Co离子和Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 的锂离子电池具有较高的首次放电比容量以及较好的容量保持率,在100循环后,电池容量衰减较少。

[0111] 请参阅图19,将实施例11锂离子电池以不同倍率的电流进行倍率性能测试,可以看到,采用Co离子和Ni离子掺杂 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 的锂离子电池以0.5C、1C、2C、3C、4C、5C、7C、10C以及20C倍率进行恒流放电,随着电池倍率的提高,比容量的下降比较缓慢。

[0112] 实施例12

[0113] 与实施例1条件完全相同,区别仅在于将该钛酸四丁酯替换为锆酸四丁酯,得到的产物为包覆有Ni离子和Co离子掺杂 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 的 $\text{LiCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 。

[0114] 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。

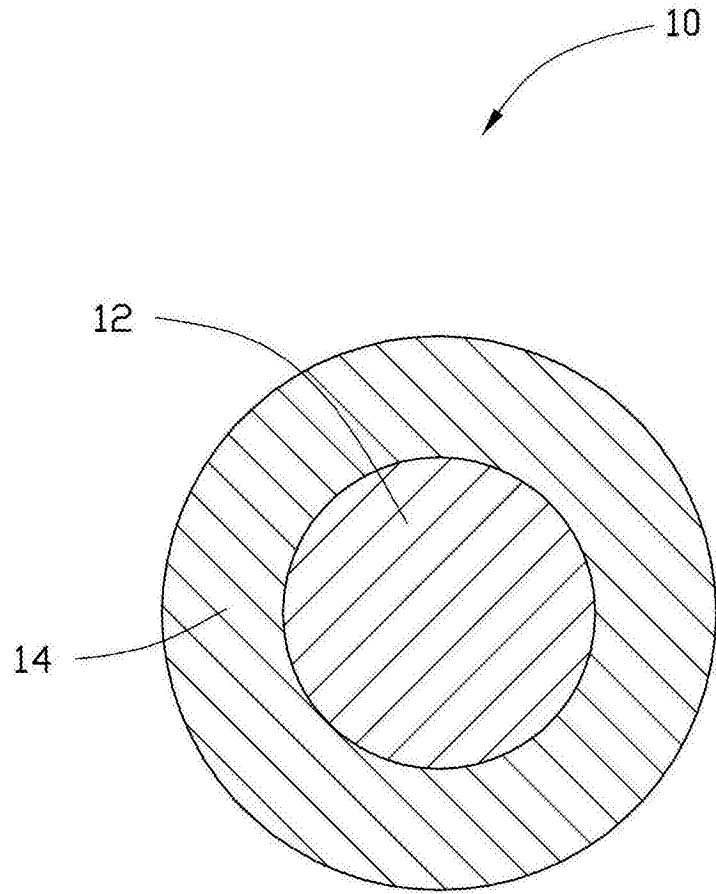


图1

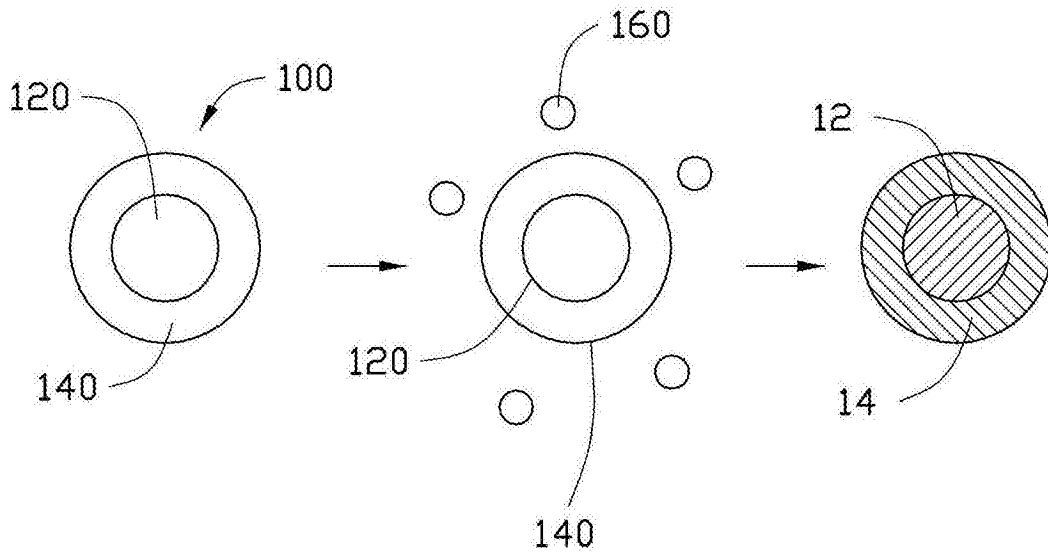


图2

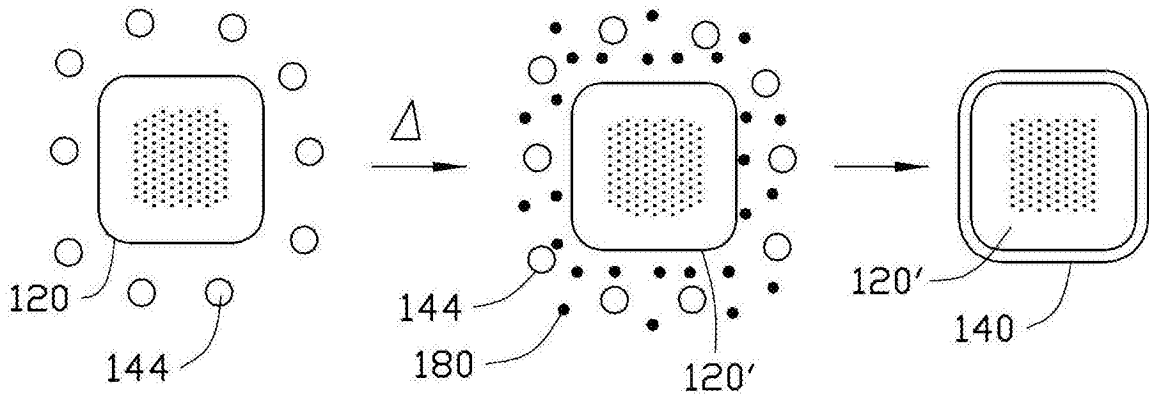
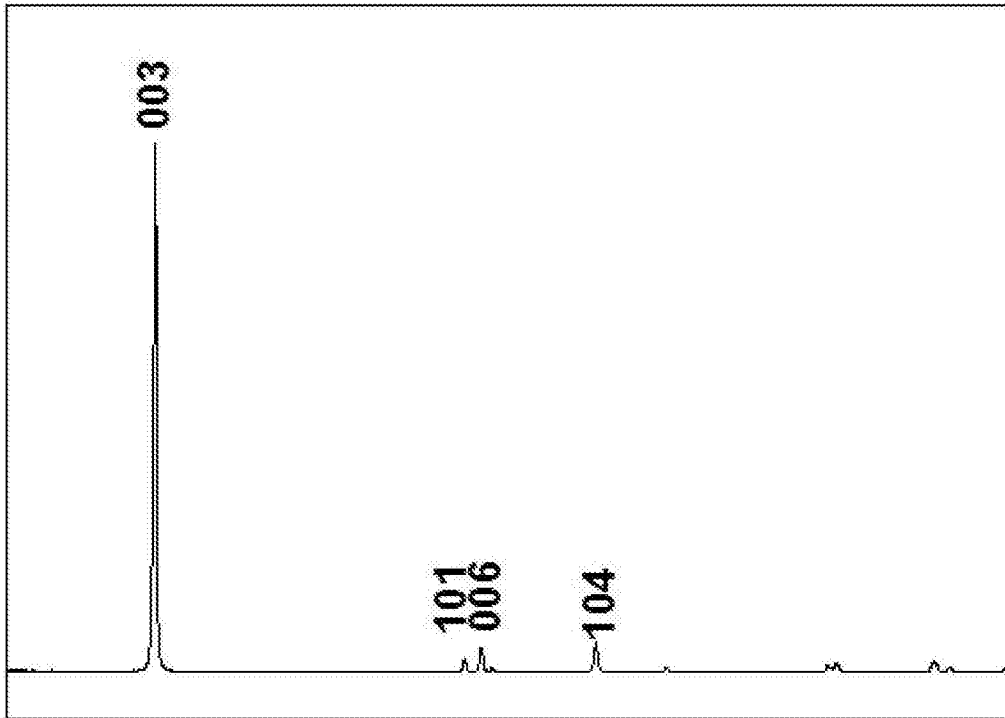


图3

强度(Intensity)/A. U.



2θ /度(degree) (Cu Kα)

图4

强度(Intensity)/A. U.

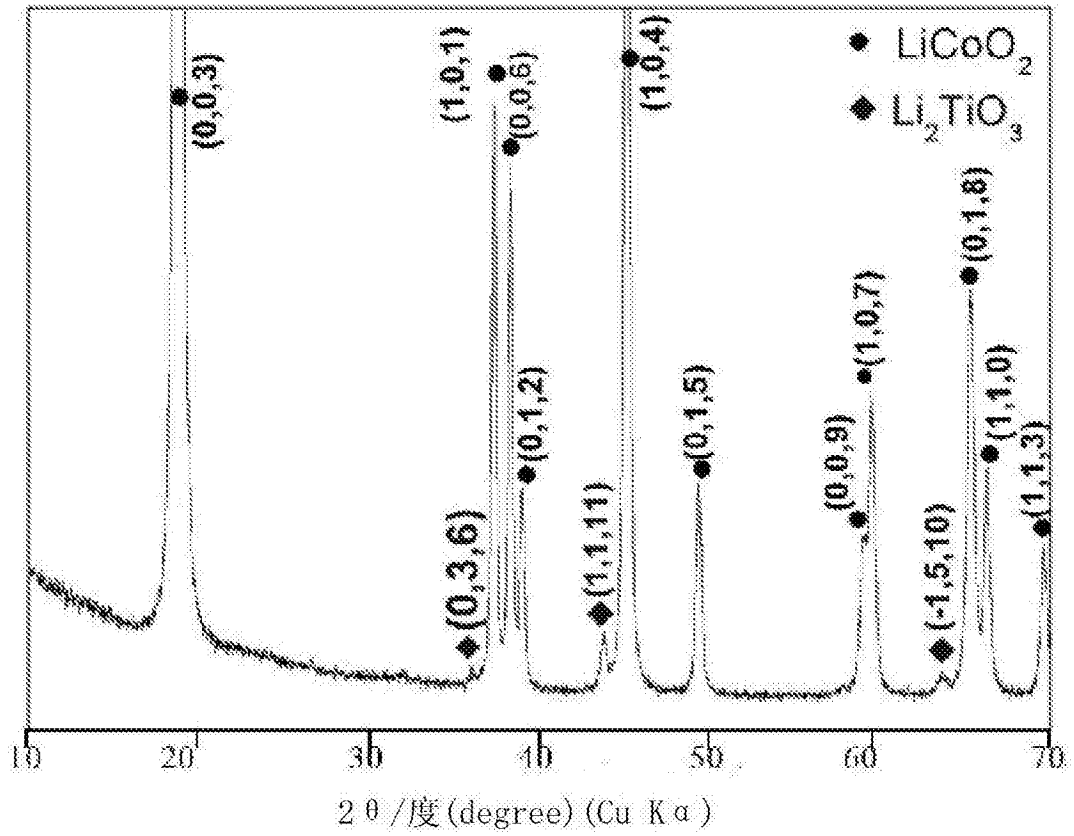


图5

比容量(mAh/g)

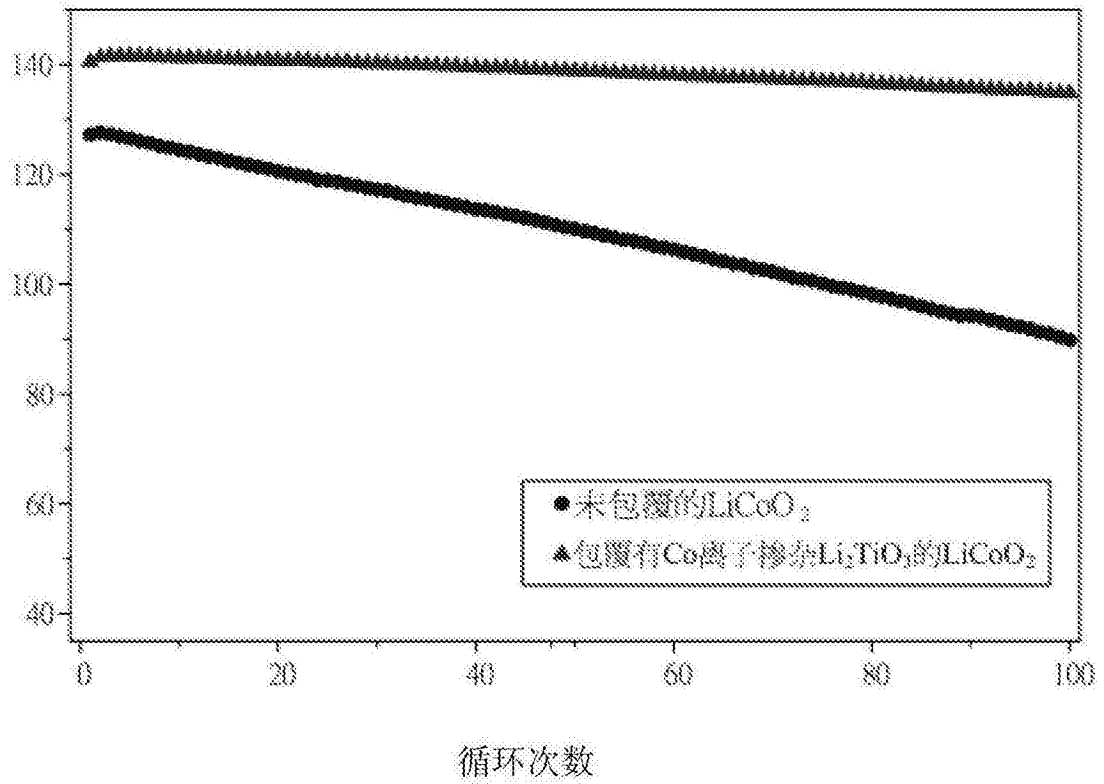


图6



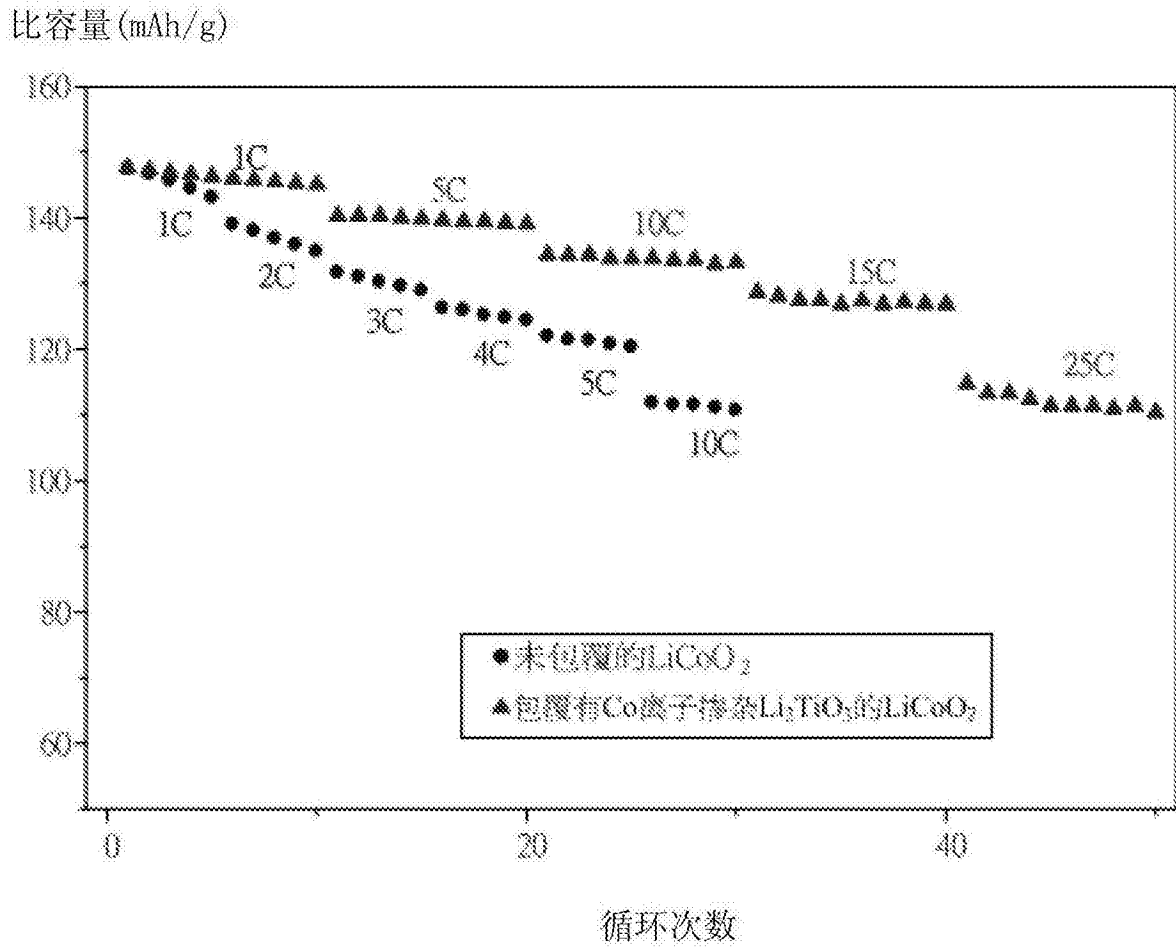


图7

强度(Intensity) (a. u.)

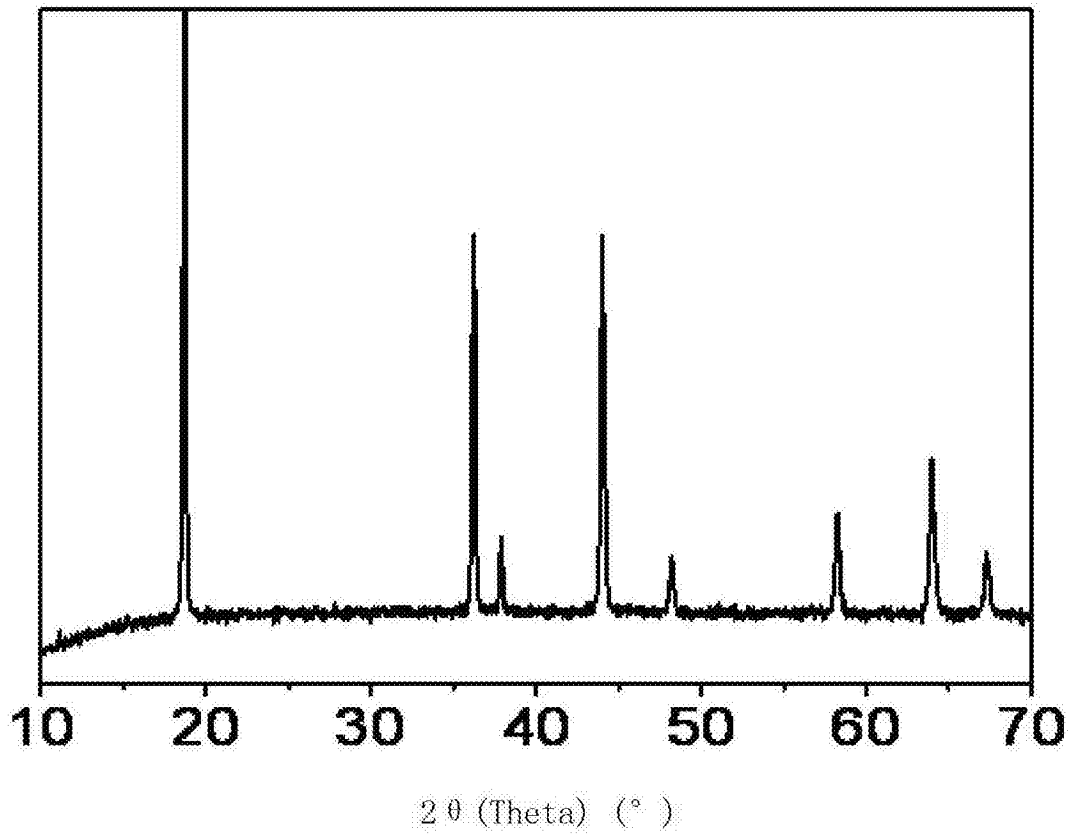


图8

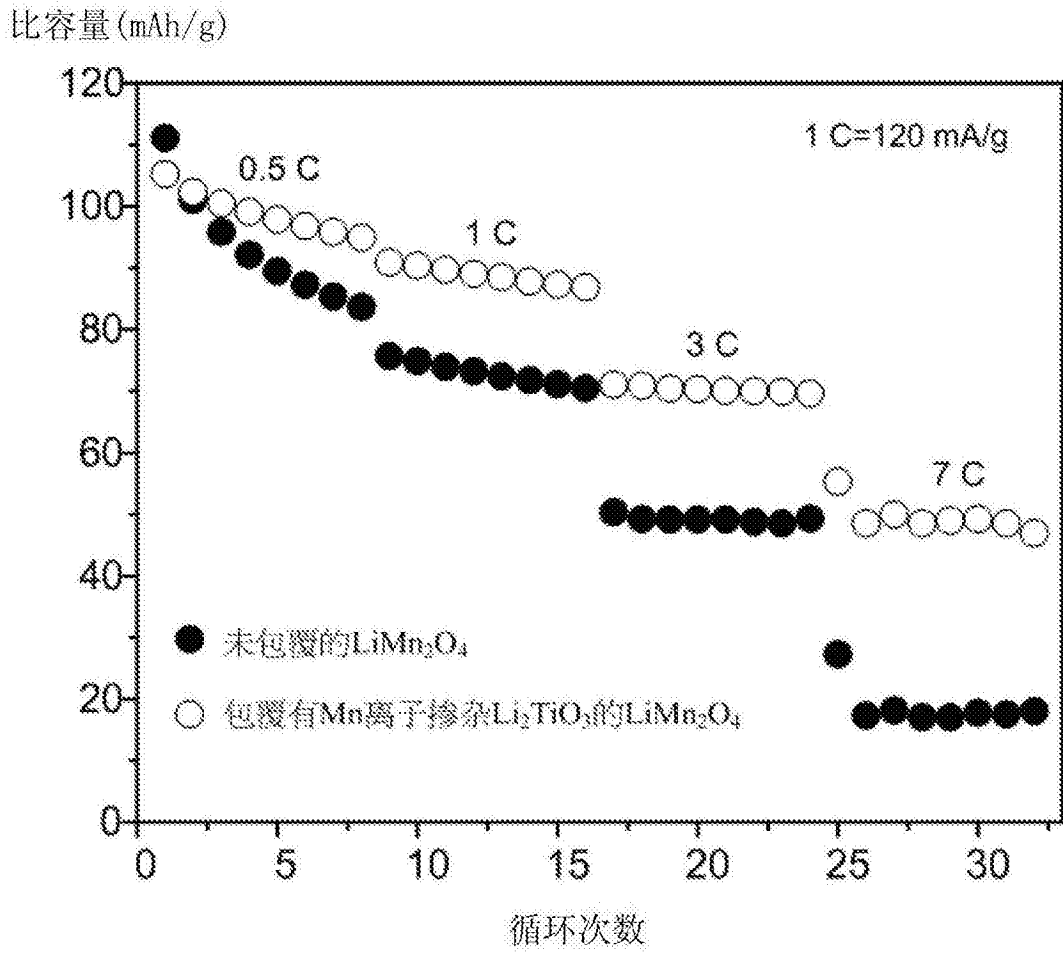


图9

比容量 (mAh/g)

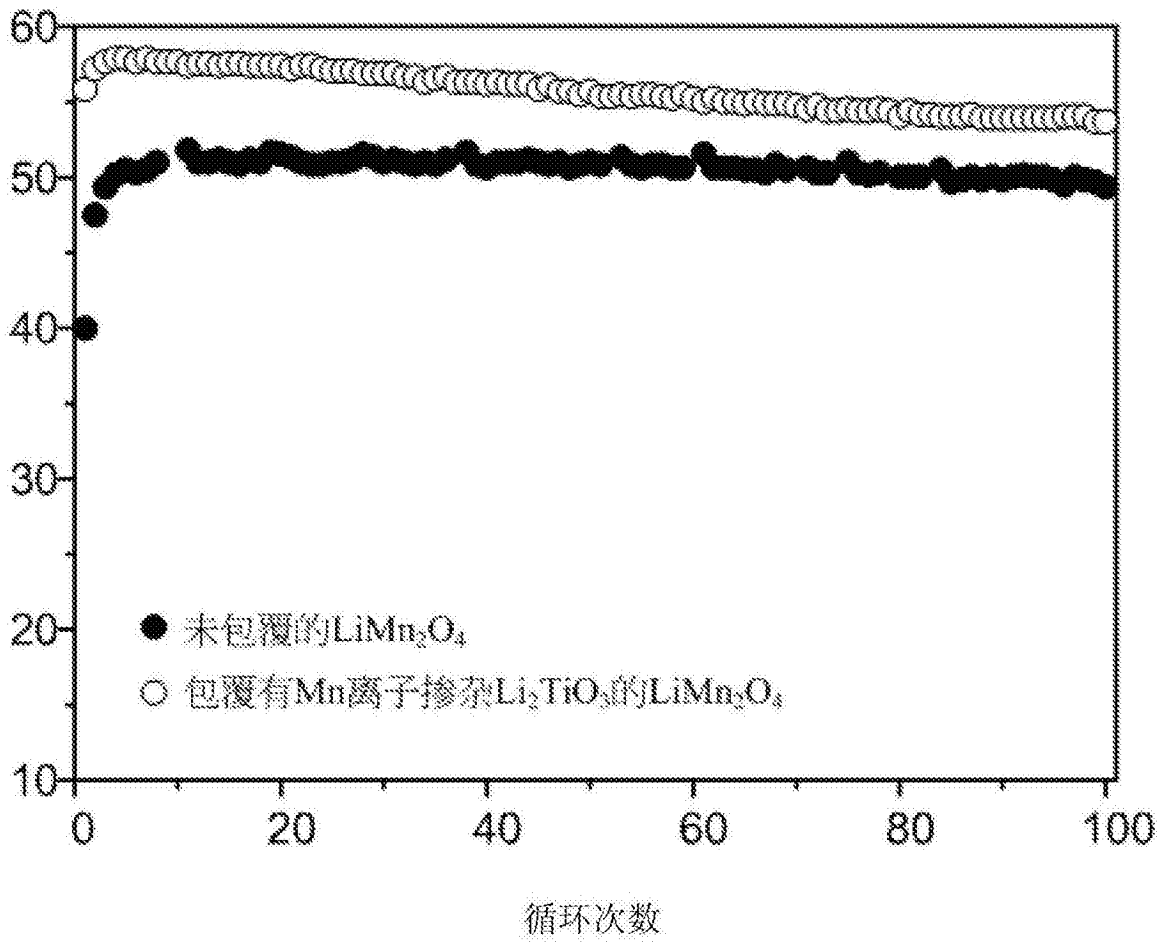


图10

强度 (a. u.)

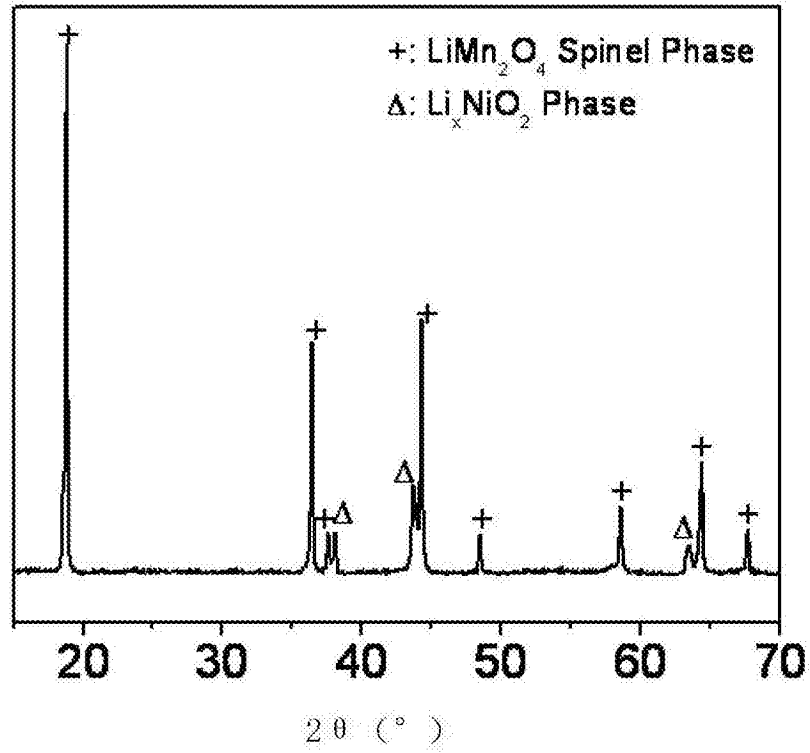


图11

比容量 (mAh/g)

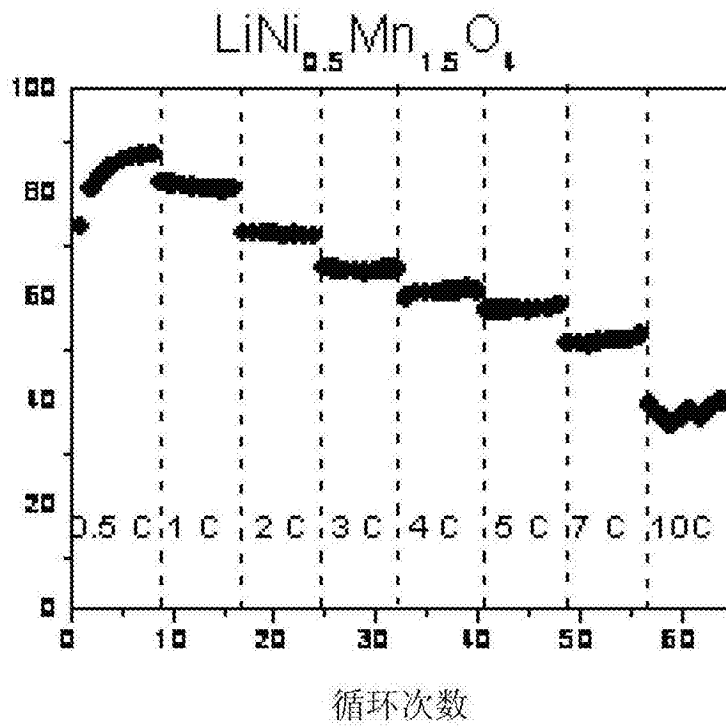


图12

比容量 (mAh/g)

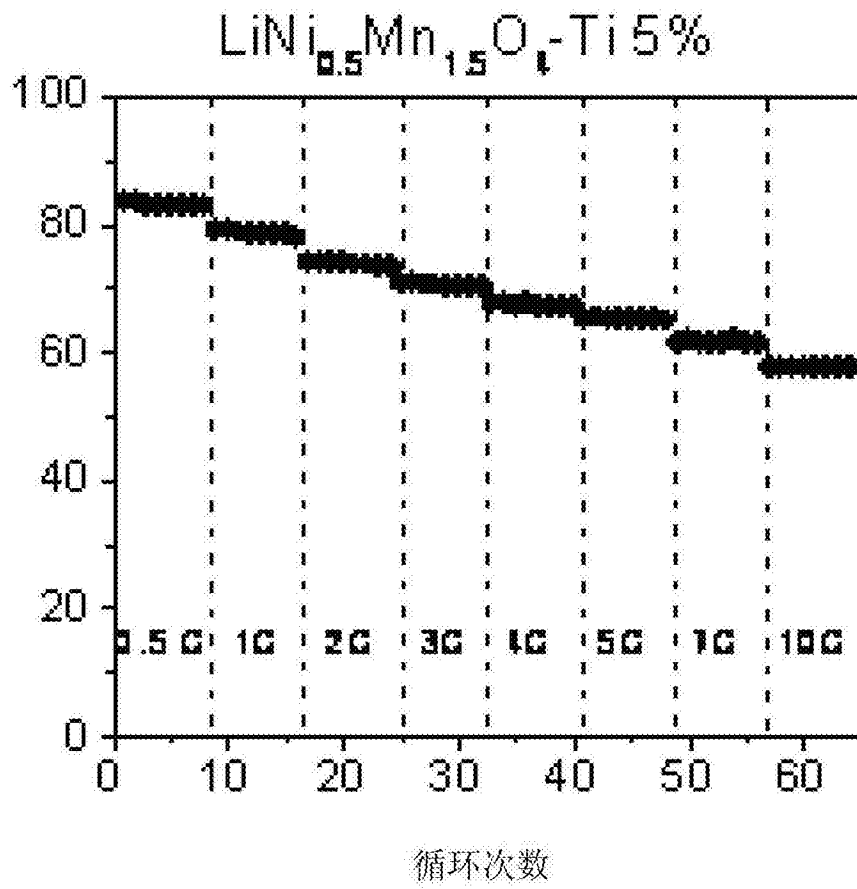


图13

强度 (a. u.)

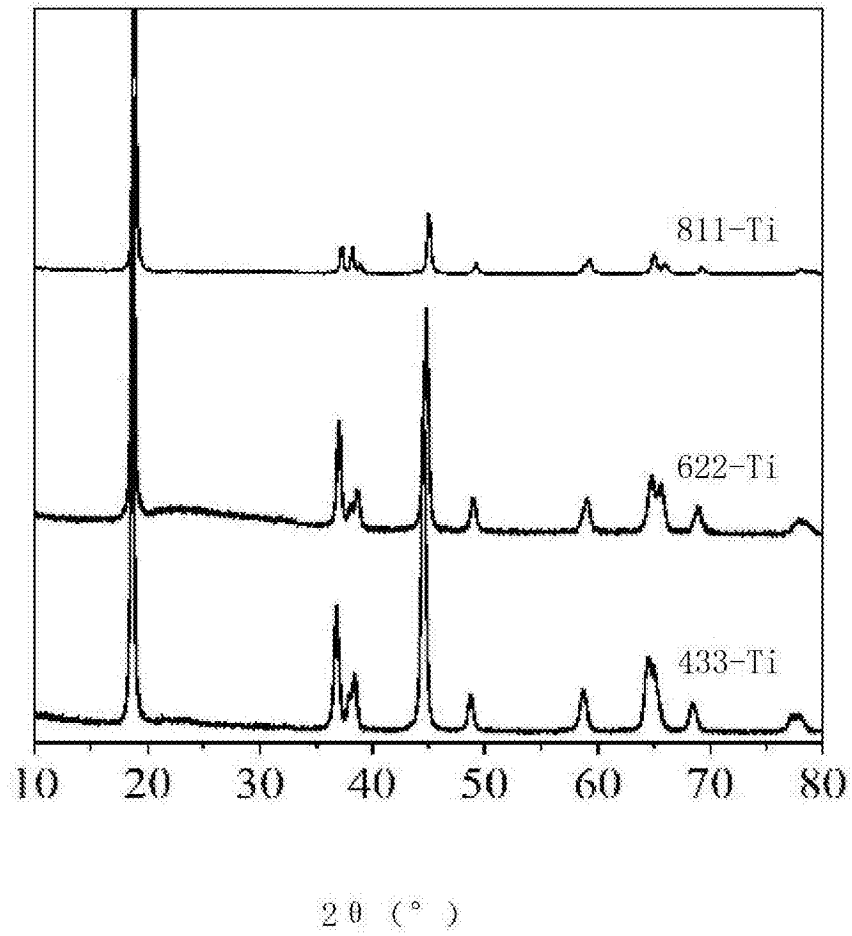


图14

比容量 (mAh/g)

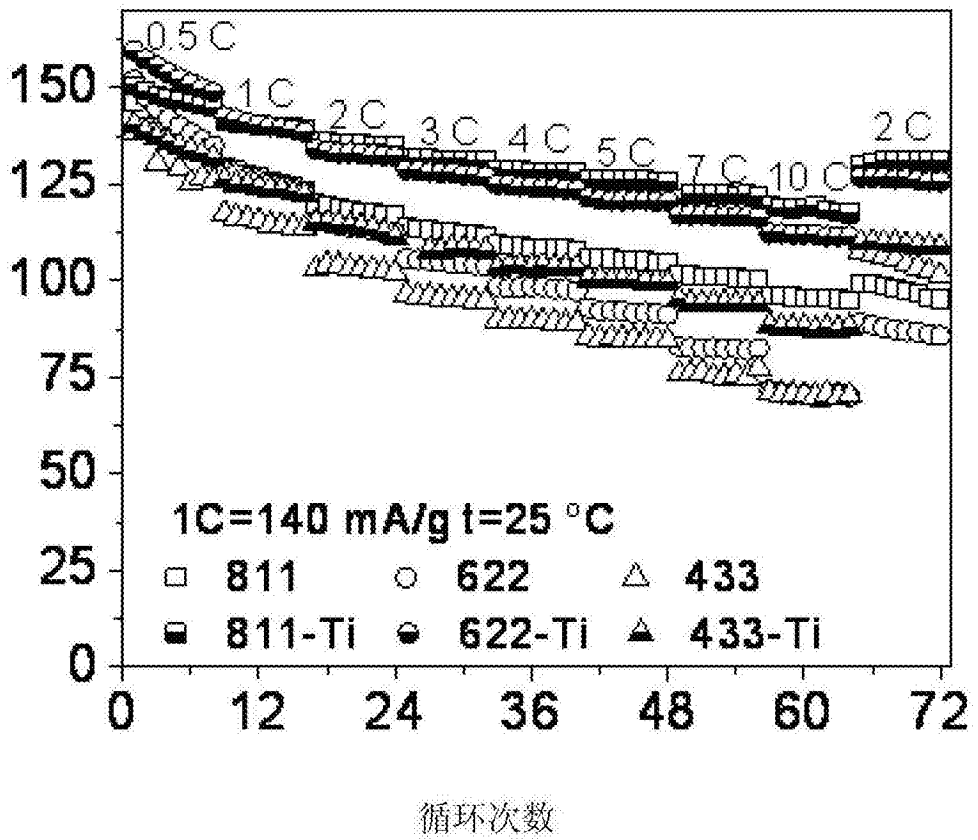


图15



比容量 (mAh/g)

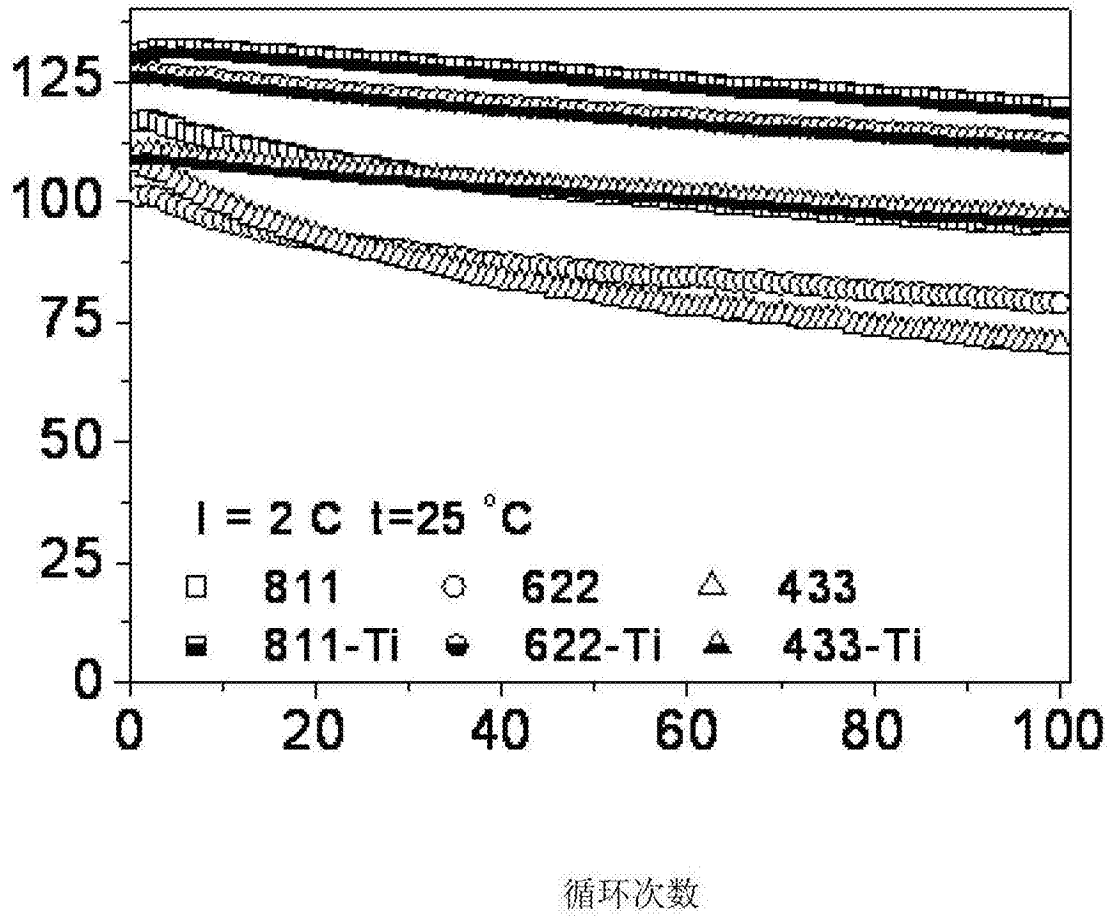


图16

强度(Intensity) (a. u.)

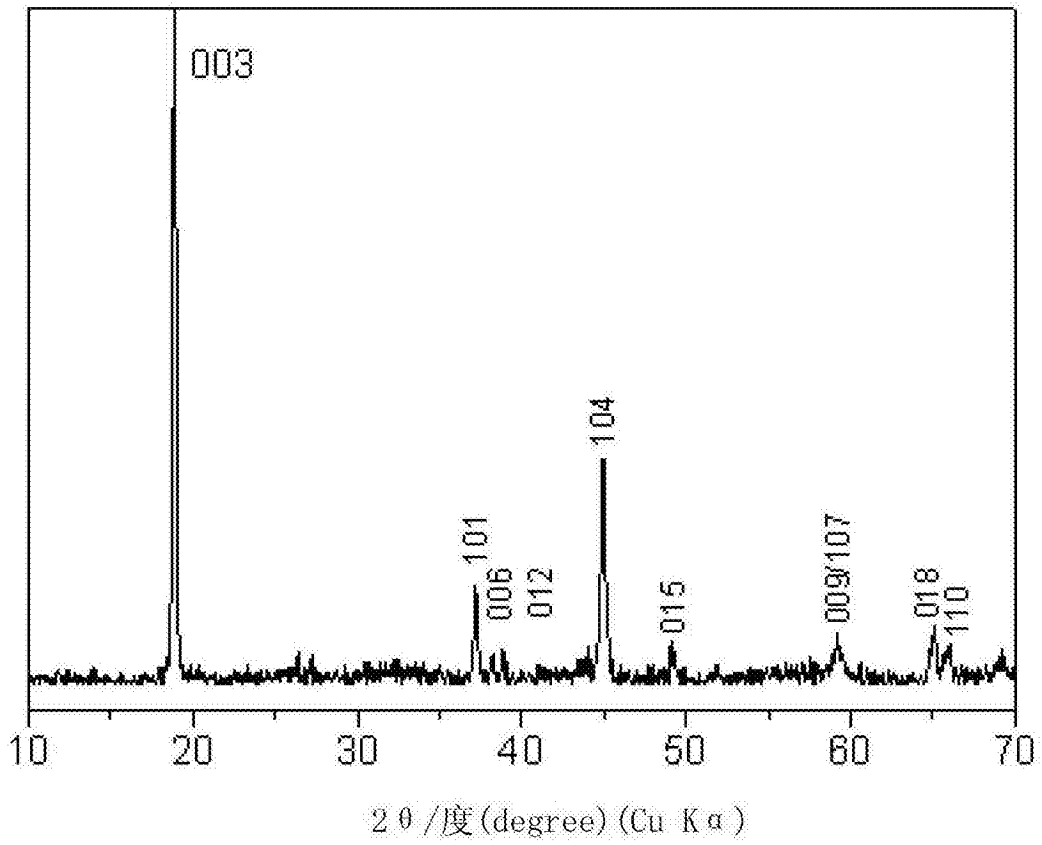


图17

比容量 (mAh/g)

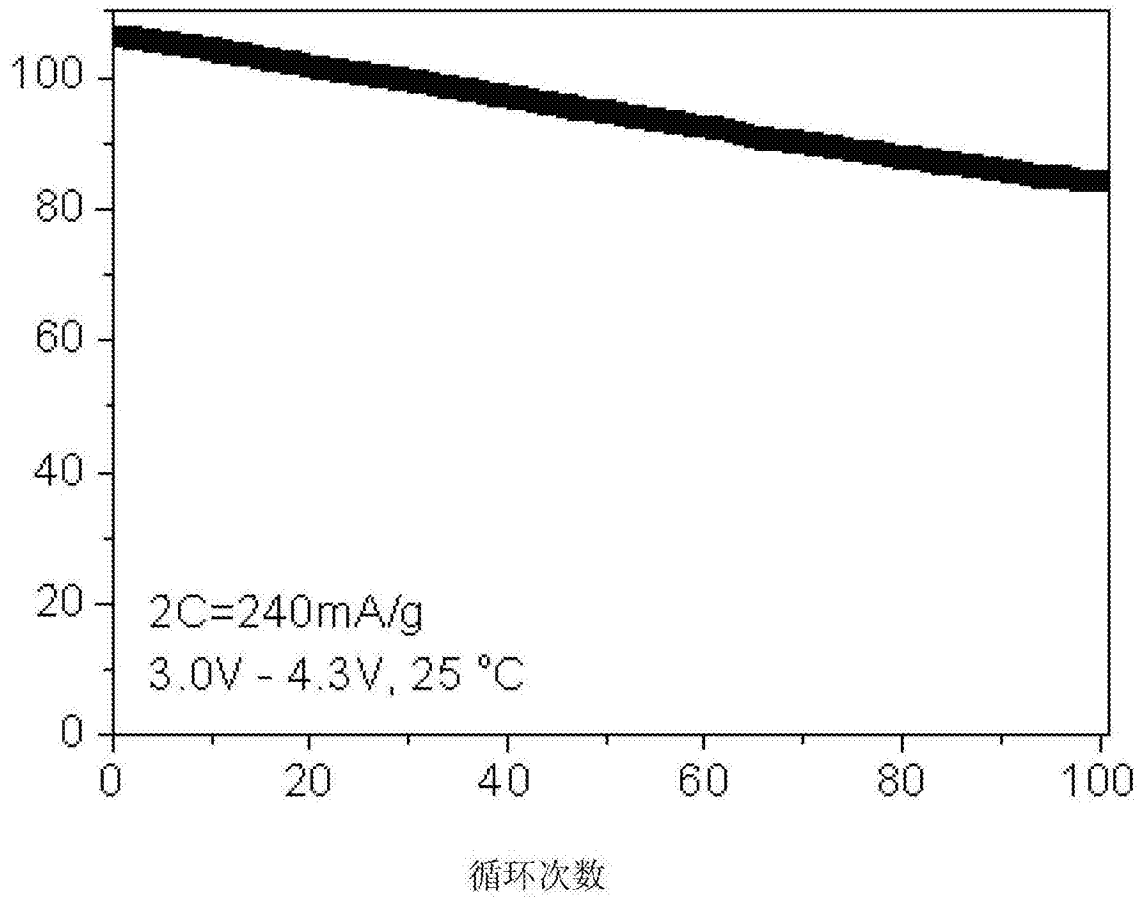


图18

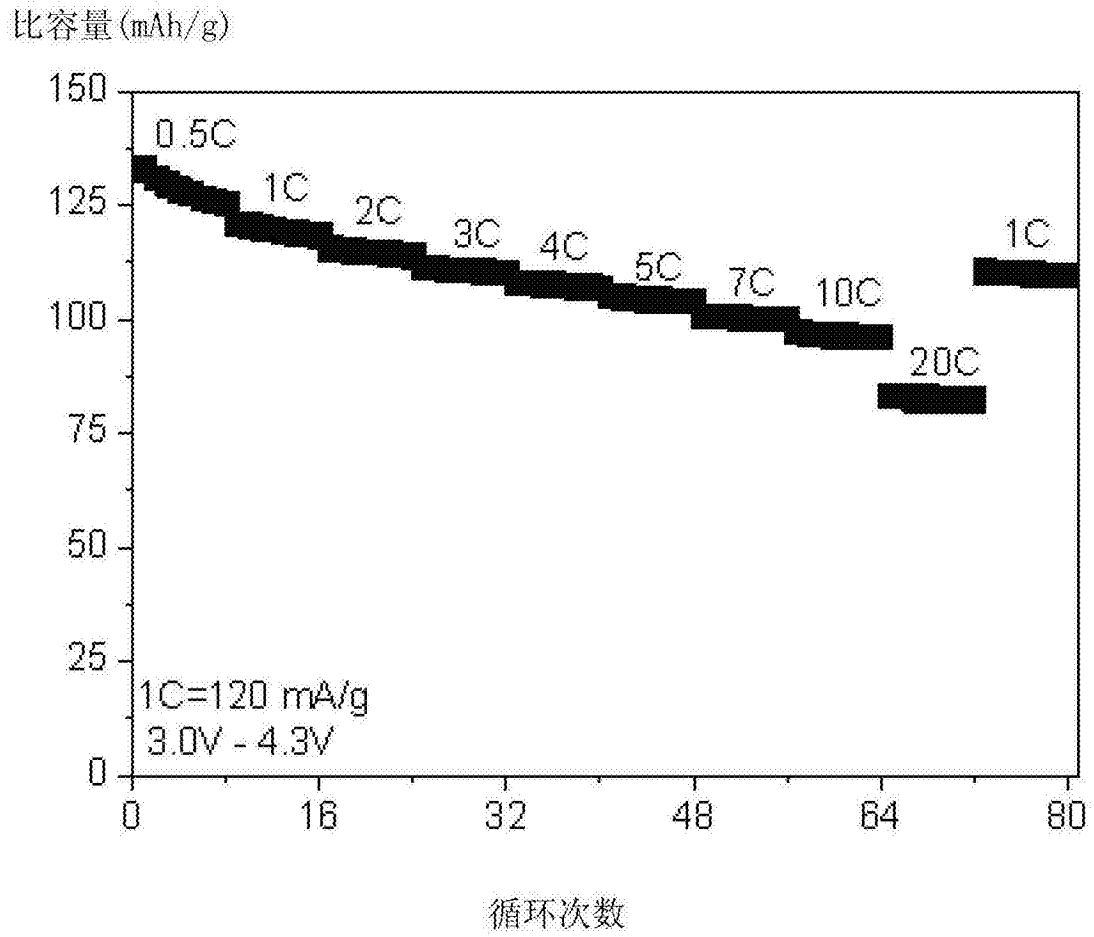


图19