



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101901905 A

(43) 申请公布日 2010.12.01

(21) 申请号 200910107760.1

H01G 4/008(2006.01)

(22) 申请日 2009.05.27

(71) 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市龙岗区坪山镇横
坪公路 3001 号

(72) 发明人 刘国刚 江文锋 潘福中 夏玉
潘虹谷

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

C01G 23/04(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 10/36(2006.01)

H01G 9/042(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种钛系复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种钛系复合材料,包括锂钛复合氧化物和锂化合物,锂化合物包覆锂钛复合氧化物,其中锂化合物选自锆酸锂、钒酸锂、偏硅酸锂、偏锰酸锂、碳酸锂、磷酸锂、铝酸锂、磷酸氢锂、氢氧化锂、氯酸锂、硫酸锂、钼酸锂、氯化锂、硼酸锂、柠檬酸锂、酒石酸锂、醋酸锂、草酸锂中的至少一种。此复合材料能够实现电池的高倍率快速充放电,提高材料的循环性能及高温储存性能,特别是提高了使用性能优良的钛系材料的电池的品
质安全。本发明同时提供了此种材料的制备方法,制备方法简单易操作,且成品率高,易于规模化生产。本发明的材料具有广泛的应用,可以单独或其他电极活性材料混合作为各种锂离子电池的负
极活性材料或电容器的电极材料。

1. 一种钛系复合材料,其特征在于,包括锂钛复合氧化物和锂化合物,所述锂化合物包覆锂钛复合氧化物,所述锂化合物选自锆酸锂、钒酸锂、偏硅酸锂、偏锰酸锂、碳酸锂、磷酸锂、铝酸锂、磷酸氢锂、氢氧化锂、氯酸锂、硫酸锂、钼酸锂、氯化锂、硼酸锂、柠檬酸锂、酒石酸锂、醋酸锂、草酸锂中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的钛系复合材料,其特征在于,所述锂化合物选自锆酸锂、偏硅酸锂、铝酸锂、氢氧化锂、氯酸锂、硫酸锂、硼酸锂、柠檬酸锂、酒石酸锂、醋酸锂或草酸锂中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的钛系复合材料,其特征在于,所述钛系复合材料为球状或类球状颗粒,颗粒的平均粒径为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的钛系复合材料,其特征在于,以钛系复合材料的总量为基准,所述复合材料中锂化合物的重量百分含量为 $0.5 \sim 30\text{wt}\%$,锂钛复合氧化物的重量百分含量为 $70 \sim 99.5\text{wt}\%$ 。

5. 根据权利要求4所述的钛系复合材料,其特征在于,以钛系复合材料的总量为基准,所述复合材料中锂化合物的重量百分含量为 $0.5 \sim 10\text{wt}\%$,锂钛复合氧化物的重量百分含量为 $90 \sim 99.5\text{wt}\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的钛系复合材料,其特征在于,所述锂钛复合氧化物的平均粒径为 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$;所述锂钛复合氧化物包括式为 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{A}_z\text{O}_k$ 的物质,其中, $x+4y+az = 2k$, $0 < x \leq 4$, $0 < y \leq 5$, $0 \leq z \leq 5$, $0 \leq a \leq 7$, $0 < k \leq 12$, a 是元素 A 的价态;A 选自 Fe、Co、Ni、Mn、Zn、Cu、V、Al、Ca、Mg、Zr、Cr、Sn、Si 或稀土元素中的至少一种。

7. 一种钛系复合材料的制备方法,包括

一、将锂化合物和 / 或能制备锂化合物的原料加入溶剂混匀,所述溶剂选自醇类、酮类、醚类溶剂或水中至少一种,调节 pH 值制成胶体状的混合物;

二、将步骤一所得的混合物与锂钛复合氧化物混合均匀,干燥;

三、将步骤二所得干燥后的含锂钛复合氧化物的混合物在真空状态下或惰性气氛下高温处理,冷却、研磨制得锂化合物包覆锂钛复合氧化物的钛系复合材料。

8. 根据权利要求7所述的钛系复合材料的制备方法,其特征在于,所述能制备锂化合物的原料包括金属盐和 / 或金属氧化物与锂源,和 / 或非金属氧化物与锂源。

9. 根据权利要求8所述的钛系复合材料的制备方法,其特征在于,所述金属盐选自锆、钒、锰、铝、钼的醋酸盐、硝酸盐、卤化物、磷酸盐或铵盐中的至少一种;所述金属氧化物选自锆、钒、锰、铝、钼的金属氧化物中的至少一种;所述非金属氧化物选自硅、硼、磷的氧化物中的至少一种;所述锂化合物选自锆酸锂、钒酸锂、偏硅酸锂、偏锰酸锂、碳酸锂、磷酸锂、铝酸锂、磷酸氢锂、氯酸锂、硫酸锂、钼酸锂、氯化锂、硼酸锂、柠檬酸锂、酒石酸锂、醋酸锂、草酸锂、氢氧化锂中的至少一种;

所述锂源选自 LiCl 、 LiOH 、 LiNO_3 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、 Li_2O_2 中的至少一种。

10. 根据权利要求7所述的钛系复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中混合物与锂钛复合氧化物中 Li : Ti 的摩尔比为 $0.2 : 100-165 : 100$ 。

11. 根据权利要求7所述的钛系复合材料的制备方法,其特征在于,所述高温处理的温度为 $100-1000^\circ\text{C}$,处理的时间为 $0.5-48\text{h}$ 。

12. 一种如权利要求1-6任意一项所述的钛系复合材料作为各种锂离子电池的负极活

性材料或电容器的电极材料的应用。

一种钛系复合材料及其制备方法和应用

【技术领域】

[0001] 一种钛系复合材料及其制备方法和应用。

【背景技术】

[0002] 锂离子电池因具有工作电压高、循环寿命长、无记忆效应、自放电小、无环境污染等优点,得到了越来越广泛的应用,随着信息技术的飞速发展,各种电子产品对电源的要求不断提高。

[0003] 现有技术的锂离子电池的负极材料主要为石墨等碳材料,但石墨负极制备的锂电池在使用的过程中有很多缺点,例如充放电过程中有锂枝晶产生,容易发生电池短路,有起火和爆炸的隐患,还容易与电解液发生反应使电池的使用寿命缩短。1996年,加拿大的K. Zaghbi首次提出可采用锂钛氧作负极,钛酸锂因其合适的嵌锂电位(1.55V vs Li)、高的安全性能、快的充放电速度、强的抗过充性能和稳定的循环性能以及资源丰富、清洁环保等优点在锂离子电池的负极活性材料方面的应用得到了广泛的研究。

[0004] 钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)是一种具有不形成SEI膜、充放电过程晶格不发生变化、电位平坦和环境友好等优点的材料,能够在 -50°C 至 75°C 的范围内正常使用,且用钛酸锂替代碳材料可以从根本上消除锂离子电池的安全隐患,使锂离子电池的循环性能和快速充放电性能得到大幅度提高。但是钛酸锂作为负极材料存在一些不足,给其成熟广泛应用带来障碍,例如:1、钛酸锂本身的电位较高(1.50V vs Li),使电池的电位较低;2、钛酸锂本身导电性差(固有电导率为 10^{-9}S/cm),在高倍率充放电时不能全部发挥它的容量,制备的电池的高倍率放电性能差;3、材料的比容量低(理论比容量仅仅为 175mAh/g);4、产品的一致性差和电池的加工性能差;5、材料易吸水,制备的电池易气胀等严重制约电池的正常生产使用。为了解决这些问题,现有技术人员从各方面进行了深入的研究,例如现有研究将其与电位较高的正极活性物质磷酸铁锂组装,以提高能量密度,但制备的电池在充电过程中仍存在严重的膨胀问题,无法正常使用;现有技术也研究了利用碳包覆来提高钛酸锂的导电性能,但碳包覆不但工艺复杂,而且容易包覆不完整,制备的电池性能也并不理想,且仍然没有解决电池在充电过程中的气胀问题。

【发明内容】

[0005] 本发明的目的为了克服现有钛系材料的倍率充放电性能不理想,且含有钛系负极材料的电池在化成、循环及高温储存过程中易发生膨胀,严重可能发生爆炸,存在巨大安全隐患及品质问题的缺点,提供了一种在电池中能够高倍率快速充放电且循环性能及高温储存性能优异、更为安全的钛系复合材料及其制备方法和应用。

[0006] 一种钛系复合材料,包括锂钛复合氧化物和锂化合物,锂化合物包覆锂钛复合氧化物,其中,锂化合物选自钽酸锂、钒酸锂、偏硅酸锂、偏锰酸锂、碳酸锂、磷酸锂、铝酸锂、磷酸氢锂、氢氧化锂、氯酸锂、硫酸锂、钼酸锂、氯化锂、硼酸锂、柠檬酸锂、酒石酸锂、醋酸锂、草酸锂中的至少一种。

[0007] 本发明的发明人研究发现含有性能优良的钛系负极的电池在化成、循环及高温储存过程中易发生膨胀的原因可能由于钛系材料粒径微小,比表面积大,容易吸附水份,且颗粒间作用力使电极材料在装配烘烤过程中难完全驱散水分,且嵌锂平台高于 0.6Vvs. Li^+/Li 钛酸锂 ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 中有 3 个 0 价态的锂原子,比较活泼,易与水反应产生大量的气体。

[0008] 本发明的发明人意外的发现在钛系材料表面包覆一层上述锂化合物,能够有效的减少钛系材料与空气的接触面积,降低小颗粒之间的相互作用力,从而减少钛系材料的水吸附,减少化成和循环过程中产生的气体,降低电池的厚度膨胀,提高了电池的安全性能和品质;同时,本发明的复合材料在高倍率充放电过程中 Li^+ 在钛系材料表面的迁移速率能得到大幅提高,提高了材料的导电性能,很大程度上提高了含有钛系负极材料的电池的大电流放电特性;此外此复合材料的比容量也很高。

[0009] 本发明同时提供了上述钛系复合材料的制备方法,包括,将锂化合物和 / 或能制备锂化合物的原料加入溶剂混匀,溶剂选自醇类、酮类、醚类溶剂或水中至少一种,调节 pH 值制成胶体状的混合物;

[0010] 将上述所得的混合物与锂钛复合氧化物混合均匀,干燥;

[0011] 将上述所得干燥后的含锂钛复合氧化物的混合物在真空状态下或惰性气氛下高温处理,冷却、研磨制得钛系复合材料。

[0012] 本发明制备的复合材料性能优良,产品性能稳定,制备方法简单易操作,且成品率高,易于规模化生产。

[0013] 本发明所涉及的钛系复合材料具有广泛的应用,可以单独或与其他电极活性材料混合作为各种锂离子电池的负极活性材料或电容器的电极材料。而锂离子电池和电容器广泛地用于电子芯片、无线、耳机、手表、移动电话、电脑、照相机、摄影机、MP3、电动玩具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车等各种电器。

【具体实施方式】

[0014] 本发明提供了一种在电池中能够高倍率快速充放电且循环性能优异、更为安全的钛系复合材料,包括锂钛复合氧化物和锂化合物,其中,锂化合物包覆锂钛复合氧化物,锂化合物选自锆酸锂、钒酸锂、偏硅酸锂、偏锰酸锂、碳酸锂、磷酸锂、铝酸锂、磷酸氢锂、氢氧化锂、氯酸锂、硫酸锂、钼酸锂、氯化锂、硼酸锂、柠檬酸锂、酒石酸锂、醋酸锂、草酸锂中的至少一种,为了进一步提高材料的性能,优选锂化合物选自锆酸锂、偏硅酸锂、铝酸锂、氢氧化锂、氯酸锂、硫酸锂、硼酸锂、柠檬酸锂、酒石酸锂、醋酸锂或草酸锂中的一种或几种的混合。

[0015] 其中,上述锂化合物能致密包覆锂钛复合氧化物成二次颗粒,二次颗粒为球状或类球状颗粒,颗粒的平均粒径为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0016] 其中,以钛系复合材料的总量为基准,优选复合材料中锂化合物的重量百分含量为 $0.5 \sim 30\text{wt}\%$,锂钛复合氧化物的重量百分含量为 $70 \sim 99.5\text{wt}\%$,进一步优选锂化合物的重量百分含量为 $0.5 \sim 10\text{wt}\%$,锂钛复合氧化物的重量百分含量为 $90 \sim 99.5\text{wt}\%$ 。以提高循环性能和高温储存性能。

[0017] 其中,锂钛复合氧化物的平均粒径为 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$;以进一步提高材料的倍率放电性能。锂钛复合氧化物包括式为 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{A}_z\text{O}_k$ 的金属掺杂钛酸锂,其中 $x+4y+az = 2k$, $0 < x \leq 4$, $0 < y \leq 5$, $0 \leq z \leq 5$, $0 \leq a \leq 7$, $0 < k \leq 12$, a 是元素 A 的价态; A 选自 Fe、Co、

Ni、Mn、Zn、Cu、V、Al、Ca、Mg、Zr、Cr、Sn、Si 或稀土元素中的至少一种。

[0018] 本发明同时提供了上述材料的制备方法,将锂化合物和 / 或能制备锂化合物的原料加入溶剂混匀,溶剂选自醇类、酮类、醚类溶剂或水中至少一种,调节 pH 值制成胶体状的混合物;将所得混合物与锂钛复合氧化物混合均匀,干燥;将干燥后的含锂钛复合氧化物的混合物在真空状态下或惰性气氛下高温处理,冷却、研磨制得钛系复合材料。其中,锂化合物原料选自锂盐或氢氧化锂中至少一种;能制备锂化合物的原料包括金属盐或金属氧化物与锂源,和 / 或非金属氧化物与锂源。本发明优选通过能制备锂化合物的原料通过化学反应制备锂化合物包覆层,即化学包覆,即选锂化合物包覆原料包括金属盐或金属氧化物与锂源,和 / 或非金属氧化物与锂源,例如,本发明的有机锂盐和无机酸盐均可通过有机非锂盐和无机酸非锂盐与锂源反应制备致密包覆层所制备的包覆层更致密,制备的材料性能更优异。

[0019] 其中金属盐选自锆、钒、锰、铝、钼的醋酸盐、硝酸盐、卤化物、磷酸盐或铵盐中的至少一种;金属氧化物选自锆、钒、锰、铝、钼、锂的金属氧化物中的至少一种;非金属氧化物选自硅、硼、磷的氧化物中的至少一种;锂盐选自锆酸锂、钒酸锂、偏硅酸锂、偏锰酸锂、碳酸锂、磷酸锂、铝酸锂、磷酸氢锂、氯酸锂、硫酸锂、钼酸锂、氯化锂、硼酸锂、柠檬酸锂、酒石酸锂、醋酸锂、草酸锂中的至少一种;锂源选自 LiCl 、 LiOH 、 LiNO_3 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、 Li_2O_2 中的至少一种。

[0020] 其中,混合物与锂钛复合氧化物中 Li : Ti 的摩尔比为 0.2 : 100-165 : 100,如采用金属盐或金属氧化物与锂源,和 / 或非金属氧化物与锂源的方式制备锂化合物,优选加入的金属盐、金属氧化物或非金属氧化物与锂源的摩尔比为 5 : 1-1 : 2;溶剂的量本发明没有特别限制;本发明可用本领域技术人员公知的各种调剂 pH 值的酸碱或中性溶液进行调配,例如可以采用氨水慢速搅拌滴加,不同的物质最后调节的 pH 值也有差异,一般调节 pH 值到 3 ~ 14 的范围;高温处理的条件本发明优选温度为 100-1000 $^{\circ}\text{C}$,处理的时间为 0.5-48h,进一步优选温度为 300-1000 $^{\circ}\text{C}$,时间为 0.5-48h,本发明的高温处理是指包括高温干燥或高温焙烧,与加入的原料有关,可优选为高温焙烧,形成致密包覆层。

[0021] 本发明的所涉及的钛系复合材料具有广泛的应用,可以作为各种锂离子电池的负极材料或电容器的电极材料。本发明以锂离子电池为例,本发明的复合材料可以作为电池的负极活性材料,电池的正极活性材料选取本领域技术人员公知的可以脱锂嵌锂的材料,例如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z < 1$)、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiMnPO_4 等中的一种或者几种,电解液选取本领域技术人员公知的各种非水电解液,例如含有的电解质锂化合物可以是六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、卤化锂、三氟甲基磺酸锂、二(三氟甲基磺酸)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)亚胺甲基锂、双草酸硼酸锂等中的一种或几种的混合,含有的有机溶剂可以选用链状碳酸酯、环状碳酸酯、羧酸酯类、环装醚、链状醚和含硫含氟有机溶剂等中的一种或几种的混合。

[0022] 下面以具体实施例详述本发明

[0023] 实施例 1 :

[0024] 1) 锆酸锂包覆锂钛复合氧化物的制备:将 24.14g ZrO_2 和 14.48g Li_2CO_3 加入到 1 : 1 的乙醇水混合溶液中混合,充分搅拌 1h。后加入 970g 粒径为 $D_{50}1.5 \mu\text{m}$ 左右的式为 $\text{Li}_3\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ 锂钛复合氧化物粉末,溶液加热到 80 $^{\circ}\text{C}$,搅拌至样品干燥。将干燥后的混合

物在 800℃ 的烘箱中真空烘烤 24h, 缓慢降温至室温, 经过洗涤、干燥, 得到 3% 钽酸锂包覆 $\text{Li}_3\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ 的 D50 为 2.0 μm 左右的钛系复合材料。

[0025] 2) 电极的制备和电池的组装: 所得到的钛系复合材料、乙炔黑和粘结剂按照质量比 85 : 5 : 10 均匀混合, 涂布在铝箔或者铜箔上。在 120℃ 真空烘箱内干燥 4 小时后, 压延制作成负电极。

[0026] 将粘结剂和 NMP 按照一定量的比例充分混合, 将 LiFePO_4 和乙炔黑加入其中, 他们的重量比为 LiFePO_4 : 乙炔黑 : 粘结剂 = 100 : 5 : 5。将该浆料涂布在铝箔上, 于 120℃ 真空烘箱内干燥 4 小时后, 压延制作成正电极。

[0027] 将上述正负极与聚丙烯或聚乙烯隔膜卷绕成一个方形锂离子电池, 电解液采用 1M $\text{LiPF}_6\text{EC/EMC/DMC}$ (质量比 1 : 1 : 1), 在干燥的条件下密封。

[0028] 实施例 2

[0029] 采用与实施例 1 相同的方法制备钛系复合材料和电池, 不同的是锂化合物为铝酸锂, 将 23.2g Al_2O_3 放到 1 : 1 的水和丙酮中, 在反应容器中搅拌分散成均匀的料浆, 加热至 90℃, 然后按 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Al_2O_3 的摩尔比为 2 : 1 的量缓慢加入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 100℃ 持续搅拌混和均匀 2h 后, 加入 970g 粒径 D50 为 1.0 μm 左右钛酸锂粉末, 对溶液加热到 80℃, 并开始搅拌直到样品干燥。将干燥后的混合物在 800℃ 的烘箱中通入氩气烘烤 24h, 缓慢降温至室温, 经过洗涤和干燥, 得到 3% 铝酸锂包覆钛酸锂的粒径 D50 是 1.8 μm 的钛系复合材料。

[0030] 实施例 3

[0031] 采用与实施例 1 相同的方法制备钛系复合材料和电池, 不同的是锂化合物为氢氧化锂。将 30g 氢氧化锂放到 1 : 1 的水和丙酮中, 在反应容器中搅拌分散成均匀的料浆, 加热至 60℃ 持续搅拌混和均匀 2h 后, 加入 970g 粒径 D50 为 2.1 μm 左右的钛酸锂粉末, 对溶液加热到 100℃, 并开始搅拌直到样品干燥, 缓慢降温至室温, 经过洗涤和干燥, 球磨, 得到 3% 氢氧化锂包覆钛酸锂的粒径 D50 是 2.5 μm 的钛系复合材料。

[0032] 实施例 4

[0033] 采用与实施例 1 相同的方法制备钛系复合材料和电池, 不同的是锂化合物为柠檬酸锂, 将 30g 柠檬酸锂放到 1 : 1 的水和丙酮中, 在反应容器中搅拌分散成均匀的料浆, 加热至 60℃ 持续搅拌混和均匀 2h 后, 加入 1kg 粒径 D50 为 3.4 μm 左右的钛酸锂粉末, 对溶液加热到 100℃, 并开始搅拌直到样品干燥, 缓慢降温至室温, 经过洗涤和干燥, 球磨, 得到 3% 柠檬酸锂包覆钛酸锂的粒径 D50 是 4.1 μm 的钛系复合材料。

[0034] 实施例 5

[0035] 采用与实施例 1 相同的方法制备钛系复合材料和电池, 不同的是锂化合物为碳酸锂, 将 19.45g 的 LiOH 加入到 1 : 1 的丙酮与水的混合物中, 缓慢通入 CO_2 气体, 溶液的 pH 值达到 9.0 后, 停止通气。加入 970g 粒径 D50 为 5.3 μm 左右的钛酸锂粉末, 对溶液加热到 60℃, 并开始搅拌直到样品干燥。将干燥后的混合物在 120℃ 的烘箱中真空烘烤 24h, 缓慢降温至室温, 得到 3% Li_2CO_3 包覆钛酸锂的粒径 D50 是 6.2 μm 的钛系复合材料。

[0036] 实施例 6

[0037] 采用与实施例 1 相同的方法制备钛系复合材料和电池, 不同的是加入的 ZrO_2 的量为 4.02g, Li_2CO_3 的量为 2.41g, 制备的复合材料为 0.5% 钽酸锂包覆钛酸锂的粒径 D50 是 1.0 μm 的钛系复合材料。

[0038] 实施例 7

[0039] 采用与实施例 1 相同的方法制备钛系复合材料和电池,不同的是加入的 ZrO_2 的量为 72.42g, Li_2CO_3 的量为 43.44g,制备的复合材料为 9% 钴酸锂包覆钛酸锂的粒径 D50 是 $3.7\ \mu m$ 的钛系复合材料。

[0040] 实施例 8

[0041] 采用与实施例 1 相同的方法制备钛系复合材料和电池,不同的是加入的 ZrO_2 的量为 201.17g, Li_2CO_3 的量为 120.67g,制备的复合材料为 25% 钴酸锂包覆钛酸锂的粒径 D50 是 $6.4\ \mu m$ 的钛系复合材料。

[0042] 对比例 1

[0043] 采用与实施例 1 相同的方法制备电池,不同的是钛系复合材料为 3% 碳包覆的钛酸锂。

[0044] 性能测试

[0045] 1、电池容量测试:

[0046] 在 $25^\circ C$ 下,将实施例 1-8 及对比例 1 制备得到的电池以设计容量 $0.05CmA$ 的电流充电 4 小时,再以设计容量 $0.1CmA$ 的电流充电 6 小时至电压为 $2.5V$,然后再以恒定电压 $2.5V$ 充电,至截止电流为 $10mA$;再以 $1C\ mA$ 的恒定电流放电至电池电压为 $1.3V$ 。记录电池在 $0.05C\ mA$ 充电结束时电池的厚度、电池的首次放电容量。结果如表 1 所示。

[0047] 2、电池常温循环性能测试

[0048] $25^\circ C$ 下,将实施例 1-8 及对比例 1 制备得到的电池在 $1.2 \sim 2.8V$ 电压范围内,以 $1C\ mA$ 的电流进行充放电循环测试 300 次,记录循环前后电池的容量和电池中央处的厚度,并按照下述公式计算电池的容量保持率:

[0049] 容量保持率 (%) = (第 300 次循环的放电容量 / 首次循环的放电容量) $\times 100\%$ 。

[0050] 按照下述公式计算电池的厚度变化率:

[0051] 厚度变化率 = [(第 300 次循环的厚度 / 首次循环的放电容量) - 1] $\times 100\%$ 。

[0052] 测试结果如表 1。

[0053] 3、高温储存性能测试

[0054] $25^\circ C$ 下,将实施例 1-8 及对比例 1 制备得到的电池在 $1.2 \sim 2.8V$ 电压范围内,以 $1C\ mA$ 的电流进行充放电,记录电池的容量和电池中央处的厚度 (mm),并将电池以 $1C\ mA$ 的电流充电到 $2.8V$ 。将电池放置在 $60^\circ C$ 的条件下储存 7 天,再次测量电池的容量和厚度。测试结果如表 1。

[0055] 4、高倍率快速充放电性能

[0056] $25^\circ C$ 下,将实施例 1-8 及对比例 1 制备得到的电池在 $1.2 \sim 2.8V$ 电压范围内,分别以 $0.2C$ 、 $1C$ 、 $5C$ 、 $10C\ mA$ 的电流充电至 $2.8V$,记录充电容量并计算充电容量比率。测试结果如表 2。

[0057] $25^\circ C$ 下,将实施例 1-8 及对比例 1 制备得到的电池在 $1.2 \sim 2.8V$ 电压范围内,分别以 $0.2C\ mA$ 的电流充电至 $2.8V$,然后再以恒定电压 $2.8V$ 充电,至截止电流为 $10mA$,最后分别以 $0.2C$ 、 $1C$ 、 $5C$ 、 $10C\ mA$ 的电流放电至 $2.8V$,记录放电容量并计算放电容量比率。测试结果如表 2。

[0058] 充电容量比率 = 不同充电电流下的充电容量 / $0.2C\ mA$ 充电容量 $\times 100\%$ 。

[0059] 放电容量比率=不同充电电流下的放电容量 /0.2C mA 放电容量 ×100%。

[0060] 表 1

[0061]

电池	首次放 电容量 /mAh	25℃300 次 循环容量保 持率/%	25℃300 次 循环电池厚 度变化率/%	60℃7 天 电池厚度 变化率/%	60℃7 天 容量保持 率/%
实施例 1	601	99.3	8.6	10.3	97.3
实施例 2	605	99.2	9.0	10.9	98.0
实施例 3	593	98.1	8.5	9.8	96.5
实施例 4	590	97.9	8.7	9.7	97.0
实施例 5	575	98.9	9.5	10.0	97.5
实施例 6	578	97.0	9.8	9.9	97.0
实施例 7	591	99.4	8.9	10.2	96.8
实施例 8	582	97.9	8.0	10.0	96.0
对比例 1	580	90.2	20.5	30.4	86.6

[0062] 表 2

[0063]

电池	0.2C mA 充 电容 量 /mAh	1C mA 充 电容 量比 率/%	5C mA 充 电容 量比 率/%	10C mA 充 电容 量比 率/%	0.2C mA 放 电容 量 /mAh	1C mA 放 电容 量比 率/%	5C mA 放 电容 量比 率/%	10C mA 放 电容 量比 率/%
实施 例 1	595	95.2	75.4	60.3	590	96.8	92.5	85.6

[0064]

实施 例 2	598	95.8	75.1	60.2	591	96.0	92.6	84.9
实施 例 3	590	96.0	74.6	59.6	581	95.8	91.0	85.0
实施 例 4	580	94.9	73.5	58.4	578	94.9	91.5	86.0
实施 例 5	582	95.7	73.9	59.0	580	95.6	90.9	85.7
实施 例 6	576	94.5	75.8	60.5	571	94.5	90.2	81.6
实施 例 7	582	96.5	74.5	58.9	581	95.7	91.7	84.9
实施 例 8	585	90.2	70.8	50.8	584	91.2	90.0	82.0
对比 例 1	575	85.6	32.0	15.8	572	90.4	86.1	51.8

[0065] 从上表可以看出本发明的钛系复合材料制备的电池很好的解决了电池循环过程中的气胀问题甚至高温条件下的气胀问题,提高了产品的品质和安全性能。同时制备的电池具有良好的倍率放电性能,特别是高倍率放电优异,10C mA 放电容量仍然能维持 80%以上,为现有大量大功率设备提供了需要。且电池的容量也很高,满足现有电池的发展和用户需求。