

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 3 月 20 日 (20.03.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/040410 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/073521
- (22) 国际申请日: 2013 年 3 月 30 日 (30.03.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210345356.X 2012 年 9 月 17 日 (17.09.2012) CN
- (71) 申请人: 华为技术有限公司 (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。
- (72) 发明人: 陈朝辉 (CHEN, Chaohui); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。
- (74) 代理人: 广州三环专利代理有限公司 (GUANGZHOU SCIHEAD PATENT AGENT CO., LTD); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (CN)。

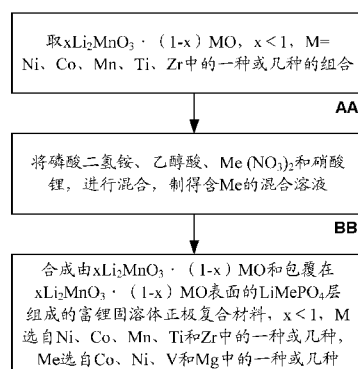
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: LITHIUM-RICH SOLID SOLUTION POSITIVE ELECTRODE COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PREPARING SAME, LITHIUM ION BATTERY POSITIVE ELECTRODE PLATE AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种富锂固溶体正极复合材料及其制备方法、锂离子电池正极片和锂离子电池



- AA Taking $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, wherein $x < 1$, and M = a combination of one or more of Ni, Co, Mn, Ti and Zr
- BB Mixing monoammonium phosphate, glycolic acid, $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ and lithium nitrate to prepare an Me-containing mixed solution
- CC Synthesizing a lithium-rich solid solution positive electrode composite material composed of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ and a LiMePO_4 layer coating the surface of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, wherein $x < 1$, M is selected from one or more of Ni, Co, Mn, Ti and Zr, and Me is selected from one or more of Co, Ni, V and Mg

图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: Provided in the present invention is a lithium-rich solid solution positive electrode composite material composed of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ and a LiMePO_4 layer coating the surface of the $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, wherein $x < 1$, M is selected from one or more of Ni, Co, Mn, Ti and Zr, and Me is selected from one or more of Co, Ni, V and Mg. The lithium-rich solid solution positive electrode composite material has high stability in electrolyte, can increase the cycle life, discharge capacity, rate performance and initial charge and discharge efficiency of a lithium ion battery and is suitable for use under a condition of a high voltage of above 4.6 V. Also provided in the present invention are a method for preparing the lithium-rich solid solution positive electrode composite material, a lithium ion battery positive electrode plate containing the lithium-rich solid solution positive electrode composite material and a lithium ion battery comprising the lithium ion battery positive electrode plate.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2014/040410 A1



本发明提供了一种富锂固溶体正极复合材料，由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成， $x < 1$ ，M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种，Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。富锂固溶体正极复合材料，在电解液中稳定性高，可提高锂离子电池的循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率，适用于在 4.6v 以上高电压条件下使用。本发明还提供了该富锂固溶体正极复合材料的制备方法、包含该富锂固溶体正极复合材料的锂离子电池正极片以及包含该锂离子电池正极片的锂离子电池。

一种富锂固溶体正极复合材料及其制备方法、锂离子电池正极片和锂离子电池

本申请要求了2012年9月17日提交中国专利局的，申请号201210345356.X，发明名称为“一种富锂固溶体正极复合材料及其制备方法、锂离子电池正极片和锂离子电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及锂离子电池领域，特别是涉及一种富锂固溶体正极复合材料及其制备方法、锂离子电池正极片和锂离子电池。

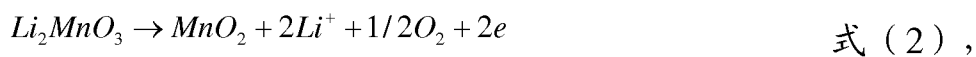
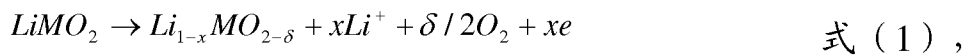
背景技术

在众多的储能技术中，锂离子电池由于具有能量密度大、循环寿命长、重量轻、无污染等优点，被认为是下一代高效便携式化学电源。目前已经广泛的用于数码相机、智能手机、笔记本电脑等方面。随着锂离子电池能量密度的进一步提升，其应用领域将逐步的应用于电动车（电动自行车、电动汽车、混合动力汽车）、电网及其他大规模的储能领域。

正极材料的发展已经成为制约锂离子电池能量密度进一步提升的关键因素。目前常用的正极材料为：钴酸锂（LCO）、锰酸锂（LMO）、磷酸铁锂（LFP）以及镍-钴-锰（NCM）三元材料等，但这些正极材料的比容量大都<160 mAh/g。发展新的高容量的正极材料，才有希望进一步提升当前锂离子电池的能量密度。

Thackeray 等提出了富锂固溶体正极材料 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ （M=Ni、Co、Mn、Ti、Zr 中的一种或几种）。该富锂固溶体正极材料由层状化合物 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 即（ Li_2MnO_3 ）和层状化合物 LiMO_2 组成，也可写为

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 Ti 、 Zr 中的一种或几种)，层段-层段结构 (layered-layered 结构)。近年来，该富锂固溶体正极材料因具有高的放电容量 ($>250 \text{ mAh/g}$ ，充电电压 $>4.6 \text{ V}$)，且成本很低，成为下一代正极材料的发展方向。这种 Layered-Layered 结构的富锂固溶体正极材料，在充放电的过程中 ($>4.5 \text{ V}$)，表面会发生敏化反应，反应如下：



对电化学性能有如下影响： O_2 的产生会形成 Li_2O ，充电过程， Li_2O 很难回去，造成首次充放电效率很低 ($\sim 70\%$)；循环性能也会随着结构的变化，而受到抑制；表面的破坏对富锂固溶体正极材料的倍率性能也有一定的影响。与此同时，正极的电势高于 4.5 V 时，在循环过程中，材料中的锰可能会析出，造成材料容量的快速衰减。因此，Layered-layered 结构的富锂固溶体正极材料，虽具有高的理论比容量，但是由于其自身在高电压条件的不稳定性，而造成容量的快速衰减。

一种新的层段-岩盐结构 (layered-rocksalt) 结构的富锂固溶体正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 Ti 、 Zr 中的一种或几种) 已有报道。相比于传统的 layered-layered 富锂固溶体正极材料，这种 layered-rocksalt 结构的富锂固溶体正极材料在充放电过程中不会发生式 (1) 的反应，即在一定程度上增强了首次充放电效率。但是充放电过程中，富锂固溶体正极材料中 Li_2MnO_3 相还是会发生式 (2) 的反应，即有氧析出，该 layered-rocksalt 结构的富锂固溶体正极材料的表面仍不够稳定，与电解液的界面处会有副反应产生，并且这种材料对于传统 Layered-layered 结构的富锂固溶体正极材料的放电容量和倍率性能的改善没有贡献。

发明内容

有鉴于此,本发明实施例第一方面提供了一种富锂固溶体正极复合材料,用以解决现有技术中富锂固溶体正极材料在高电压条件下不稳定,制得的锂离子电池循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率较差的问题。本发明实施例第二方面提供了所述富锂固溶体正极复合材料的制备方法。本发明实施例第三方面提供了包含所述富锂固溶体正极复合材料的锂离子电池正极片。本发明实施例第四方面提供了包含所述锂离子电池正极片的锂离子电池。

第一方面,本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极复合材料,所述富锂固溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成, $x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种, Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

本发明实施例第一方面中, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ ($x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种) 与 LiMePO_4 层 (Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种) 为包覆结构。

LiMePO_4 为磷酸盐体系。 LiMePO_4 层 (Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种) 可以提高 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ ($x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种) 在高电压 ($>4.6\text{ V}$) 下的稳定性,提升 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的循环寿命。这是因为, LiPF_6 基电解液是目前锂离子电池电解液的最基本的成分。但是由于电解液中不可避免得含有少量水, LiPF_6 的分解物质 (如: PF_5) 与水作用生成易于腐蚀正极材料的 HF 。通过在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面包覆对电解液中酸性物质具有抗腐蚀作用的包覆材料,能够减少电解液与 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 之间的接触面积,减轻电解液对 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$

表面的腐蚀,抑制充放电过程中 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的腐蚀,抑制充放电过程中 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的副反应,从而提高 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的循环寿命。

优选地, LiMePO_4 层的厚度为 1~10nm。

Me 的位置不限, Me 可以与 Li_3PO_4 一起包覆在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面,也可以嵌入在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 晶格中,或者两者兼具, $x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种。

当 Me 包覆在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面, Me 充电时,会嵌入锂,从而提升 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的放电容量,以及 Me 和 Li_3PO_4 还可提升 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的电导率,增强其倍率性能。

当 Me 嵌入在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 晶格中,不但可以稳定 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 中的氧,减少氧的析出,从而提高 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的首次充放电效率和循环寿命,还可以在充电时携带出更多的锂,从而提高 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的放电容量。

优选地, LiMePO_4 中的 Me 部分包覆在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面,部分嵌入在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 晶格中。

本发明实施例第一方面提供的一种富锂固溶体正极复合材料,在电解液中稳定性高,可提高锂离子电池的循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率,适用于在 4.6V 以上高电压条件下使用。

第二方面,本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法,包括以下步骤:

取 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, $x < 1$, M= Ni、Co、Mn、Ti、Zr 中的一种或几种的组合;

将磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂,按摩尔比为 1~3 : 0.01~0.5 : 1 : 1~5 的比例进行混合,制得含 Me 的混合溶液;

按摩尔比为 50~100: 1 的比例将所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 加入至所述含 Me 的混合溶液中并进行超声分散,将超声分散后的含 Me 的混合溶液置于水浴锅中,在 50~100℃ 的温度和搅拌条件下烘烤 4~24h,将烘烤后的固体产物研磨成粉末状,随后放到马弗炉中 350~800℃ 温度下退火 12~48 h,制得由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成的富锂固溶体正极复合材料, $x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种, Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

优选地,退火条件为 450℃ 温度下退火 24h,制得富锂固溶体正极复合材料。

优选地,磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂的摩尔比为 1:0.05:1:1, Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

优选地, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 加入至所述含 Me 的混合溶液的摩尔比为 75: 1。

优选地,烘烤为在 80℃ 的温度和搅拌条件下烘烤 12 h。

优选地,所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, $x < 1$, $\text{M} = \text{Ni}$ 、Co、Mn、Ti、Zr 中的一种或几种的组合,按照如下方法制备得到:按照 Li_2MnO_3 : $\text{M}(\text{NO}_3)_2$: HNO_3 的摩尔比为 1~2:0.5~1:0.1~0.5 的比例,将 Li_2MnO_3 超声分散在 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 的 HNO_3 溶液中,制得 Li_2MnO_3 、 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液,将 Li_2MnO_3 、 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液放入到水浴锅中,在 50~100℃ 的搅拌条件下烘烤 4~24 h,将烘烤后的固体产物研磨成粉末状,随后放入到马弗炉中 350~800℃ 温度下退火 12~48 h,制得 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, $x < 1$, $\text{M} = \text{Ni}$ 、Co、Mn、Ti、Zr 中的一种或几种的组合。

在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的制备方法中, $x < 1$, $\text{M} = \text{Ni}$ 、Co、Mn、Ti、

Zr 中的一种或几种的组合,更优选地,退火条件为 450℃温度下退火 24h,制得 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 。

以及更优选地,所述 Li_2MnO_3 按照如下方法制备得到:按照 MnCO_3 : LiOH 的摩尔比为 1: 2~4 的比例,将 MnCO_3 加入到 LiOH 溶液中,制得 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液,将 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液充分搅拌溶解后放入到鼓风干燥箱中,在 50~100℃的温度下烘烤 4~24 h,将烘烤后的固体产物研磨成粉末状,随后放入到马弗炉中 350~800℃温度下退火 12~48 h,制得 Li_2MnO_3 。

在所述 Li_2MnO_3 的制备方法中,更优选地,退火条件为 750℃温度下退火 12h,制得 Li_2MnO_3 。

本发明实施例第二方面提供一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法简单易行,制得的富锂固溶体正极复合材料可提高锂离子电池的放电容量、倍率性能、首次充放电效率和循环寿命。

第三方面,本发明实施例提供了锂离子电池正极片,所述锂离子电池正极片包括集流体和涂布在集流体上的富锂固溶体正极复合材料,所述富锂固溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成, $x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种, Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

锂离子电池正极片的制备方法为:将富锂固溶体正极复合材料、导电剂、粘结剂和溶剂混合制得浆料,将浆料涂布在集流体上,随后进行干燥和压片,制得锂离子电池正极片。

本发明实施例第三方面提供的锂离子电池正极片可用于制备锂离子电池。

第四方面,本发明实施例提供了一种锂离子电池,包括锂离子电池正极片、锂离子电池负极片、隔膜和电解液,所述锂离子电池正极片包括集流体和涂布

在集流体上的富锂固溶体正极复合材料，所述富锂固溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成， $x < 1$ ，M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种，Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

本发明实施例第四方面提供的锂离子电池循环寿命长，并且具有优良的放电容量、倍率性能和首次充放电效率。

本发明实施例的优点将会在下方的说明书中部分阐明，一部分根据说明书是显而易见的，或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

附图说明

图 1 为本发明具体实施方式中富锂固溶体正极复合材料的制备方法的流程图。

具体实施方式

以下所述是本发明实施例的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

本发明实施例第一方面提供了一种富锂固溶体正极复合材料，用以解决现有技术中富锂固溶体正极材料在高电压条件下不稳定，制得的锂离子电池循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率较差的问题。本发明实施例第二方面提供了所述富锂固溶体正极复合材料的制备方法。本发明实施例第三方面提供了包含所述富锂固溶体正极复合材料的锂离子电池正极片。本发明实施例第四方面提供了包含所述锂离子电池正极片的锂离子电池。

第一方面，本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极复合材料，所述富锂固

溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成, $x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种, Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

本发明实施例第一方面中, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ ($x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种) 与 LiMePO_4 层 (Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种) 为包覆结构。

LiMePO_4 为磷酸盐体系。 LiMePO_4 层 (Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种) 可以提高 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ ($x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种) 在高电压 ($>4.6\text{ V}$) 下的稳定性, 提升 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的循环寿命。这是因为, LiPF_6 基电解液是目前锂离子电池电解液的最基本的成分。但是由于电解液中不可避免得含有少量水, LiPF_6 的分解物质 (如: PF_5) 与水作用生成易于腐蚀正极材料的 HF。通过在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面包覆对电解液中酸性物质具有抗腐蚀作用的包覆材料, 能够减少电解液与 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 之间的接触面积, 减轻电解液对 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的腐蚀, 抑制充放电过程中 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的腐蚀, 抑制充放电过程中 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的副反应, 从而提高 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的循环寿命。

LiMePO_4 的放电容量较 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 小, 过高的 LiMePO_4 层厚度可能会抑制 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的电化学性能, 因此为使得富锂固溶体正极复合材料获得更好的电化学性能, LiMePO_4 层的厚度为 1~10nm。

Me 的位置不限, Me 可以与 Li_3PO_4 一起包覆在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面, 也可以嵌入在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 晶格中, 或者两者兼具, $x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种。

当 Me 包覆在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面, Me 充电时, 会嵌入锂, 从而提升 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的放电容量, 以及 Me 和 Li_3PO_4 还可提升 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的电导率, 增强其倍率性能。

当 Me 嵌入在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 晶格中, 不但可以稳定 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 中的氧, 减少氧的析出, 从而提高 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的首次充放电效率和循环寿命, 还可以在充电时携带出更多的锂, 从而提高 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的放电容量。

本实施例中 LiMePO_4 中的 Me 部分包覆在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面, 部分嵌入在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 晶格中。

本发明实施例第一方面提供一种富锂固溶体正极复合材料, 在电解液中稳定性高, 可提高锂离子电池的循环寿命、放电容量、倍率性能和首次充放电效率, 适用于在 4.6V 以上高电压条件下使用。

第二方面, 本发明实施例提供了一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法, 如图 1 所示, 包括以下步骤:

取 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, $x < 1$, $M = \text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 Ti 、 Zr 中的一种或几种的组合;

将磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂, 按摩尔比为 $1 \sim 3 : 0.01 \sim 0.5 : 1 : 1 \sim 5$ 的比例进行混合, 制得含 Me 的混合溶液;

按摩尔比为 $50 \sim 100 : 1$ 的比例将所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 加入至所述含 Me 的混合溶液中并进行超声分散, 将超声分散后的含 Me 的混合溶液置于水浴锅中, 在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度和搅拌条件下烘烤 $4 \sim 24\text{h}$, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放到马弗炉中 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ 温度下退火 $12 \sim 48\text{h}$, 制得由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4

层组成的富锂固溶体正极复合材料, $x < 1$, M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种, Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

退火条件为 450℃ 温度下退火 24h, 制得富锂固溶体正极复合材料。

磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂的摩尔比为 1:0.05:1:1, Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 加入至所述含 Me 的混合溶液的摩尔比为 75: 1。

烘烤为在 80℃ 的温度和搅拌条件下烘烤 12 h。

所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, $x < 1$, M= Ni、Co、Mn、Ti、Zr 中的一种或几种的组合, 按照如下方法制备得到: 按照 Li_2MnO_3 : $\text{M}(\text{NO}_3)_2$: HNO_3 的摩尔比为 1~2:0.5~1:0.1~0.5 的比例, 将 Li_2MnO_3 超声分散在 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 的 HNO_3 溶液中, 制得 Li_2MnO_3 、 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液, 将 Li_2MnO_3 、 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液放入到水浴锅中, 在 50~100℃ 的搅拌条件下烘烤 4~24 h, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放入到马弗炉中 350~800℃ 温度下退火 12~48 h, 制得 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$, $x < 1$, M= Ni、Co、Mn、Ti、Zr 中的一种或几种的组合。

在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 的制备方法中, $x < 1$, M= Ni、Co、Mn、Ti、Zr 中的一种或几种的组合, 退火条件为 450℃ 温度下退火 24h, 制得 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 。

所述 Li_2MnO_3 按照如下方法制备得到: 按照 MnCO_3 : LiOH 的摩尔比为 1: 2~4 的比例, 将 MnCO_3 加入到 LiOH 溶液中, 制得 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液, 将 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液充分搅拌溶解后放入到鼓风干燥箱中, 在 50~100℃ 的温度下烘烤 4~24 h, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放入到马弗炉中 350~800℃ 温度下退火 12~48 h, 制得 Li_2MnO_3 。

在所述 Li_2MnO_3 的制备方法中, 退火条件为 750℃ 温度下退火 12h, 制得

Li_2MnO_3 。

本发明实施例第二方面提供的一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法简单易行，制得的富锂固溶体正极复合材料可提高锂离子电池的放电容量、倍率性能、首次充放电效率和循环寿命。

第三方面，本发明实施例提供了锂离子电池正极片，所述锂离子电池正极片包括集流体和涂布在集流体上的富锂固溶体正极复合材料，所述富锂固溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成， $x < 1$ ，M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种，Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

锂离子电池正极片的制备方法为：将富锂固溶体正极复合材料、导电剂、粘结剂和溶剂混合制得浆料，将浆料涂布在集流体上，随后进行干燥和压片，制得锂离子电池正极片。

本发明实施例第三方面提供的锂离子电池正极片可用于制备锂离子电池。

第四方面，本发明实施例提供了一种锂离子电池，包括锂离子电池正极片、锂离子电池负极片、隔膜和电解液，所述锂离子电池正极片包括集流体和涂布在集流体上的富锂固溶体正极复合材料，所述富锂固溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成， $x < 1$ ，M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种，Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

本发明实施例第四方面提供的锂离子电池循环寿命长，并且具有优良的放电容量、倍率性能和首次充放电效率。

下面以扣式锂离子电池（型号为 2025）的制作和测试为例，分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。其中，本发明实施例不限于于以下的具体

实施例。在不变主权利的范围內，可以适当的进行变更实施。

实施例一

一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 合成 Li_2MnO_3

按照 MnCO_3 : LiOH 的摩尔比为 1: 3 的比例，将 MnCO_3 加入到 LiOH 溶液中，制得 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液，将 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液充分搅拌溶解后放入到鼓风干燥箱中，在 70°C 的温度下烘烤 12h，将烘烤后的固体产物研磨成粉末状，随后放入到马弗炉中 750°C 条件退火 12h，制得 Li_2MnO_3 。

(2) 合成 $0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{NiO}$

按照 Li_2MnO_3 : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: HNO_3 的摩尔比为 1.5:0.75:0.25 的比例，将 Li_2MnO_3 超声分散在 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的 HNO_3 溶液中，制得 Li_2MnO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液，将 Li_2MnO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液放入到水浴锅中，在 80°C 的搅拌条件下烘烤 12h，将烘烤后的固体产物研磨成粉末状，随后放入到马弗炉中 450°C 条件退火 24 h，制得 $0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{NiO}$ 。

(3) 合成富锂固溶体正极复合材料

将磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂，按摩尔比 1:0.05:1:1 的比例进行混合，制得含 Ni 的混合溶液，按摩尔比为 75: 1 的比例将步骤 (2) 中制得的 $0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{NiO}$ 加入至所述含 Ni 的混合溶液中并进行超声分散，将超声分散后的含 Ni 的混合溶液置于水浴锅中，在 80°C 的搅拌条件下烘烤 12 h，将所得到的固体产物研磨成粉末状后，放入到马弗炉中 450°C 条件退火 24 h，制得由 $0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{NiO}$ 和包覆在所述 $0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{NiO}$ 表面的 LiNiPO_4 层组成的富锂固溶体正极复合材料。

锂离子电池正极片的制备方法

将富锂固溶体正极复合材料：导电石墨：CMC：水按质量比为 8:1:1:100 比例混合，用异丙醇调成均匀浆料，均匀涂布在铜片上，于 120 °C 真空干燥 18 h，压片，制得锂离子电池正极片。

锂离子电池的制备方法

将本实施例中制得的锂离子电池正极片在 Ar 保护的手套箱中与 Li 金属负极片、隔膜和电解液组装成型号为 2025 的扣式电池，并进行电化学性能检测。

实施例二

实施例二与实施例一富锂固溶体正极复合材料的制备方法相同，其区别仅在于步骤（3）中退火温度为 350 °C。

锂离子电池正极片的制备方法和锂离子电池的制备方法均与实施例一中相同。

实施例三

实施例三与实施例一富锂固溶体正极复合材料的制备方法相同，其区别仅在于步骤（3）中退火温度为 750 °C。

锂离子电池正极片的制备方法和锂离子电池的制备方法均与实施例一中相同。

实施例四

一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）合成 Li_2MnO_3

按照 MnCO_3 : LiOH 的摩尔比为 1: 2 的比例，将 MnCO_3 加入到 LiOH 溶液中，制得 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液，将 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液充分搅拌溶解后放入到鼓风干燥箱中，在 50°C 的温度下烘烤 24h，将烘烤后的固体产物研磨成粉末状，随后放入到马弗炉中 350°C 温度下退火 48 h，制得 Li_2MnO_3 ；

(2) 合成 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7 \text{CoO}$

按照 Li_2MnO_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$: HNO_3 的摩尔比为 1: 1: 0.5 的比例, 将 Li_2MnO_3 超声分散在 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的 HNO_3 溶液中, 制得 Li_2MnO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液, 将 Li_2MnO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液放入到水浴锅中, 在 50°C 的搅拌条件下烘烤 24 h, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放入到马弗炉中 350°C 温度下退火 48 h, 制得 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7 \text{CoO}$;

(3) 合成富锂固溶体正极复合材料

将磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂, 按摩尔比为 1 : 0.01 : 1 : 1 的比例进行混合, 制得含 Co 的混合溶液, 按摩尔比为 50: 1 的比例将步骤 (2) 中制得的 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{CoO}$ 加入至所述含 Co 的混合溶液中并进行超声分散, 将超声分散后的含 Co 的混合溶液置于水浴锅中, 在 50°C 的温度和搅拌条件下烘烤 24h, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放到马弗炉中 350°C 温度下退火 48h, 制得由 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{CoO}$ 和包覆在所述 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{CoO}$ 表面的 LiCoPO_4 层组成的富锂固溶体正极复合材料。

实施例五

一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 合成 Li_2MnO_3

按照 MnCO_3 : LiOH 的摩尔比为 1: 4 的比例, 将 MnCO_3 加入到 LiOH 溶液中, 制得 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液, 将 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液充分搅拌溶解后放入到鼓风干燥箱中, 在 100°C 的温度下烘烤 4h, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放入到马弗炉中 800°C 温度下退火 12h, 制得 Li_2MnO_3 ;

(2) 合成 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{CoO}$

按照 Li_2MnO_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$: HNO_3 的摩尔比为 2:0.5:0.1 的比例, 将 Li_2MnO_3

超声分散在 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的 HNO_3 溶液中, 制得 Li_2MnO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液, 将 Li_2MnO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液放入到水浴锅中, 在 100°C 的搅拌条件下烘烤 4 h, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放入到马弗炉中 800°C 温度下退火 12h, 制得 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{CoO}$;

(3) 合成富锂固溶体正极复合材料

将磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂, 按摩尔比为 3 : 0.5 : 1 : 5 的比例进行混合, 制得含 Ti 的混合溶液, 按摩尔比为 100: 1 的比例将步骤 (2) 中制得的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{CoO}$ 加入至所述含 Ni 的混合溶液中并进行超声分散, 将超声分散后的含 Ni 的混合溶液置于水浴锅中, 在 100°C 的温度和搅拌条件下烘烤 4h, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放到马弗炉中 800°C 温度下退火 12h, 制得由 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{CoO}$ 和包覆在所述 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{CoO}$ 表面的 LiNiPO_4 层组成的富锂固溶体正极复合材料。

对比例一

一种富锂固溶体正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 合成 Li_2MnO_3

按照 MnCO_3 : LiOH 的摩尔比为 1: 3 的比例, 将 MnCO_3 加入到 LiOH 溶液中, 制得 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液, 将 MnCO_3 和 LiOH 混合溶液充分搅拌溶解后放入到鼓风干燥箱中, 在 70°C 的温度下烘烤 12h, 将烘烤后的固体产物研磨成粉末状, 随后放入到马弗炉中 450°C 条件退火 24 h, 制得 Li_2MnO_3 。

(2) 合成 $0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{NiO}$

按照 Li_2MnO_3 : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: HNO_3 的摩尔比为 1.5:0.75:0.25 的比例, 将 Li_2MnO_3 超声分散在 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的 HNO_3 溶液中, 制得 Li_2MnO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液, 将 Li_2MnO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合溶液放入到水浴锅中, 在 80°C 的搅

拌条件下烘烤 12h，将烘烤后的固体产物研磨成粉末状，随后放入到马弗炉中 450℃ 条件退火 24 h，制得 $0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.1\text{NiO}$ 。

对比例二

与对比例一的区别仅在于步骤（2）中退火温度为 350℃。

对比例三

与对比例一的区别仅在于步骤（2）中退火温度为 750℃。

以上实施例和对比例中制得的锂离子电池为实验电池，用于下述效果实施例性能测试。

效果实施例

为对本发明实施例技术方案带来的有益效果进行有力支持，特提供以下性能测试：

1. 首次放电容量性能测试

分别在充放电速率为 0.1C 和 1C，以及充放电电压范围 2~4.6 V 和 2~4.8 V 的条件下测量实施例和对比例中制得的锂离子电池的首次放电容量。

2. 首次充放电效率性能测试

分别在充放电速率为 0.1C 和 1C，以及充放电电压范围 2~4.6 V 和 2~4.8 V 的条件下测量实施例和对比例中制得的锂离子电池的首次放电容量和充电容量，计算首次充放电效率，首次充放电效率=首次放电容量/首次充电容量。

3. 50 次循环容量性能测试

分别在充放电速率为 0.1C 和 1C，以及充放电电压范围 2~4.6 V 和 2~4.8 V 的条件下测量实施例和对比例中制得的锂离子电池的循环 50 次后的放电容量。

表 1~表 3 为本发明实施例和对比例首次放电容量性能测试、首次充放电效率性能测试和 50 次循环容量性能测试结果。

表 1 在充放电电流为 0.1C，充放电电压区间为 2~4.6 V 的电化学性能比较

锂离子电池	首次放电容量 mAh/g	首次充放电效率%	50 次循环容量 mAh/g
实施例一	180	85.4	254
实施例二	200	83.2	231
实施例三	250	82.8	247
对比例一	164	84.1	235
对比例二	181	82.5	215
对比例三	210	81.7	230

表 2 在充放电电流为 0.1C，充放电电压区间为 2~4.8 V 的电化学性能比较

锂离子电池	首次放电容量 mAh/g	首次充放电效率%	50 次循环容量 mAh/g
实施例一	207	84.1	225
实施例二	230	82.9	217
实施例三	271	80.7	211
对比例一	183	81.9	176
对比例二	195	78.4	182
对比例三	226	79.3	171

表 3 在充放电电流为 1C，充放电电压区间为 2~4.6 V 的电化学性能比较

锂离子电池	首次放电容量 mAh/g	首次充放电效率%	50 次循环容量 mAh/g
实施例一	185	82.5	219
实施例二	191	81.3	206
实施例三	216	81.5	212
对比例一	154	81.4	188
对比例二	168	80.6	176

对比例三	185	80.1	174
------	-----	------	-----

由表 1~表 3 测试结果可以看出：

(1) 本发明实施例均为由富锂固溶体正极复合材料制得的锂离子电池，本发明对比例均为未包覆的 layered-rocksalt 结构的富锂固溶体正极材料制得的锂离子电池，相对于对比例所制得的锂离子电池，本发明实施例制得的锂离子电池具有高的首次放电容量、高的首次充放电效率和优良的循环容量性能；

(2) 本发明实施例富锂固溶体正极复合材料的制备方法的步骤(3)中退火温度的改变对锂离子电池性能具有一定影响，该制备方法的步骤(3)中退火温度为 450℃的情况下，相对于 350℃和 750℃的情况下所制得的锂离子电池表现出更加优秀的首次充放电效率和循环容量性能。

权 利 要 求

1、一种富锂固溶体正极复合材料，其特征在于，所述富锂固溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成， $x < 1$ ，M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种，Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

2、如权利要求 1 所述的一种富锂固溶体正极复合材料，其特征在于，所述 LiMePO_4 层的厚度为 1~10nm。

3、如权利要求 1 所述的一种富锂固溶体正极复合材料，其特征在于，所述 LiMePO_4 中的 Me 部分包覆在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面，部分嵌入在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 晶格中。

4、一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

获取化合物 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ ，其中 $x < 1$ ，M 为 Ni、Co、Mn、Ti、Zr 元素中的一种或几种的组合；

将磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂，按摩尔比为 1~3 : 0.01~0.5 : 1 : 1~5 的比例进行混合，制得含 Me 的混合溶液；

按摩尔比为 50~100: 1 的比例将所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 加入至所述含 Me 的混合溶液中并进行超声分散，将超声分散后的含 Me 的混合溶液置于水浴锅中，在 50~100℃ 的温度和搅拌条件下烘烤 4~24h，将烘烤后的固体产物研磨成粉末状，随后放到马弗炉中 350~800℃ 温度下退火 12~48 h，制得由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成的富锂固溶体正极复合材料， $x < 1$ ，M 选自 Ni、Co、Mn、Ti 和 Zr 中的一种或几种，Me 选自 Co、Ni、V 和 Mg 中的一种或几种。

5、如权利要求4所述的一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法，其特征在于，所述退火条件为450℃温度下退火24h，制得富锂固溶体正极复合材料。

6、如权利要求4所述的一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法，其特征在于，所述磷酸二氢铵、乙醇酸、 $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸锂的摩尔比为1:0.05:1:1，Me选自Co、Ni、V和Mg中的一种或几种。

7、如权利要求4所述的一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法，其特征在于，所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 加入至所述含Me的混合溶液的摩尔比为75:1。

8、如权利要求4所述的一种富锂固溶体正极复合材料的制备方法，其特征在于，所述烘烤为在80℃的温度和搅拌条件下烘烤12h。

9、一种锂离子电池正极片，其特征在于，所述锂离子电池正极片包括集流体和涂布在集流体上的富锂固溶体正极复合材料，所述富锂固溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成， $x < 1$ ，M选自Ni、Co、Mn、Ti和Zr中的一种或几种，Me选自Co、Ni、V和Mg中的一种或几种。

10、一种锂离子电池，包括锂离子电池正极片、锂离子电池负极片、隔膜和电解液，其特征在于，所述锂离子电池正极片包括集流体和涂布在集流体上的富锂固溶体正极复合材料，所述富锂固溶体正极复合材料由 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 和包覆在所述 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{MO}$ 表面的 LiMePO_4 层组成， $x < 1$ ，M选自Ni、Co、Mn、Ti和Zr中的一种或几种，Me选自Co、Ni、V和Mg中的一种或几种。

1/1

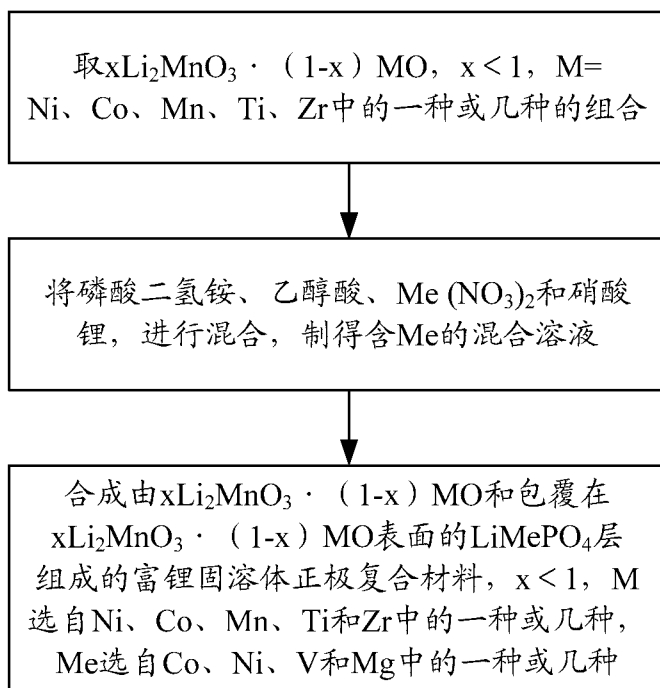


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/073521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01M 4/-; H01M 10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CPRS: positive, lithium, composite, oxide?, coat???, cover???

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J.R. Croy et al. Li ₂ MnO ₃ -based composite cathodes for lithium batteries: A novel synthesis approach and new structures. Electrochemistry Communications. 6 July 2011, vol. 13, no. 10 pages 1063 to 1066, ISSN 1388-2481	1, 2, 4-10
Y	Sun-Ho Kang et al. Enhancing the rate capability of high capacity xLi ₂ MnO ₃ • (1-x)LiMO ₂ (M=Mn, Ni, Co) electrodes by Li-Ni-PO ₄ treatment. Electrochemistry Communications. 29 January 2009, vol. 11, no. 4, pages 748 to 751, ISSN 1388-2481	1, 2, 4-10
A	CN 102544475 A (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY DEV CO LTD et al.) 04 July 2012 (04.07.2012)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 19 June 2013 (19.06.2013)		Date of mailing of the international search report 11 July 2013 (11.07.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451		Authorized officer YIN, Chaoli Telephone No. (86-10) 62089113

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/073521

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102544475 A	04.07.2012	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/073521

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC:

H01M 4/131 (2010.01) i

H01M 10/0525 (2010.01) i

A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC:H01M4/-;H01M10/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI, EPODOC, CNKI, CPRS: 正极, 富锂, 固溶体, 复合, 氧化物, 包覆, positive, lithium, composite, oxide?, coat???, cover???		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	J.R. Croy et al. Li ₂ MnO ₃ -based composite cathodes for lithium batteries: A novel synthesis approach and new structures. Electrochemistry Communications. 6 July 2011, 第 13 卷, 第 10 期, 第 1063-1066 页, ISSN1388-2481	1,2,4-10
Y	Sun-Ho Kang et al. Enhancing the rate capability of high capacity xLi ₂ MnO ₃ • (1-x)LiMO ₂ (M=Mn, Ni, Co) electrodes by Li-Ni-PO ₄ treatment. Electrochemistry Communications. 29 January 2009, 第 11 卷, 第 4 期, 第 748-751 页, ISSN1388-2481	1,2,4-10
A	CN102544475 A (湖北万润新能源科技发展有限公司 等) 04.7 月 2012 (04.07.2012) 全文	1-10
☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 19.6 月 2013(19.06.2013)		国际检索报告邮寄日期 11.7 月 2013 (11.07.2013)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		授权官员 尹朝丽 电话号码: (86-10) 62089113

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/073521

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102544475 A	04.07.2012	无	

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

H01M 4/131 (2010.01) i

H01M 10/0525 (2010.01) i