



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106910885 A

(43) 申请公布日 2017. 06. 30

(21) 申请号 201511020085. 0

(22) 申请日 2015. 12. 30

(30) 优先权数据

104143090 2015. 12. 22 TW

(71) 申请人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县竹东镇中兴路 4 段 195 号

(72) 发明人 林秀芬 廖世杰 李嘉进 郑季汝
陈金铭

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 宋焰琴

(51) Int. Cl.

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 10/052(2010. 01)

H01M 10/058(2010. 01)

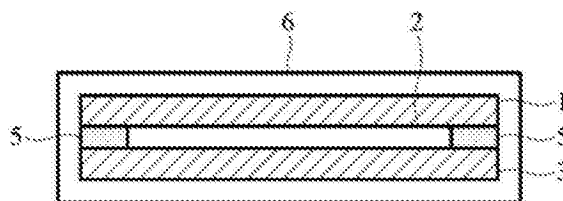
权利要求书2页 说明书6页 附图8页

(54) 发明名称

锂正极材料与锂电池

(57) 摘要

本发明公开了一种锂正极材料,包括:主体材料;以及掺杂到主体材料中的掺杂材料,其中掺杂材料的组成为: $\text{Li}_y\text{La}_z\text{Zr}_w\text{Al}_u\text{O}_{12+(u*3/2)}$, $5 \leq y \leq 8$; $2 \leq z \leq 5$; $1 \leq w \leq 3$; 以及 $0 < u < 1$ 。上述锂正极材料可搭配碳材与粘合剂形成正极,以应用于锂电池中。



1. 一种锂正极材料,其特征在于,包括:

一主体材料;以及

一掺杂到该主体材料中的掺杂材料,

其中该掺杂材料的组成为: $\text{Li}_y\text{La}_z\text{Zr}_w\text{Al}_u\text{O}_{12+(u*3/2)}$,

$5 \leq y \leq 8$;

$2 \leq z \leq 5$;

$1 \leq w \leq 3$;以及

$0 < u < 1$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂正极材料,其特征在于,其中该主体材料的组成为:

$x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 - (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{\alpha-\alpha'}, \text{Co}_{\beta-\beta'}, \text{Mn}_{\gamma-\gamma'}, \text{M}_{(\alpha'+\beta'+\gamma'+\delta)}]\text{O}_{2+[(\alpha'+\beta'+\gamma'+\delta)*v/2]}$,

$0 < x < 1$;

$0.3 \leq \alpha \leq 0.8$;

$0.1 \leq \beta \leq 0.4$;

$0.1 \leq \gamma \leq 0.4$;

$0 \leq \alpha' \leq 0.2$;

$0 \leq \beta' \leq 0.2$;

$0 \leq \gamma' \leq 0.2$;

$0 \leq \delta \leq 0.2$;

$0 < \alpha' + \beta' + \gamma' + \delta \leq 0.2$;

$\alpha + \beta + \gamma = 1$;

M = Ta、V、Mg、Ce、Fe、Mo、Sb、Ru、Cr、Ti、Zr 或 Sn;以及

v 为 M 的价数。

3. 根据权利要求1所述的锂正极材料,其特征在于,其中该掺杂材料占该主体材料的重量比例大于0且小于10wt%。

4. 根据权利要求1所述的锂正极材料,其特征在于,该主体材料的组成为: $\text{Li}(\text{Li}_{10/75}\text{Ni}_{18/75}\text{Co}_{9/75}\text{Mn}_{38/75})\text{O}_2$;

该掺杂材料的组成为: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.07}\text{O}_{12.0105}$ 。

5. 根据权利要求1所述的锂正极材料,其特征在于,该主体材料的组成为: $\text{Li}(\text{Li}_{10/75}\text{Ni}_{18/75}\text{Co}_{9/75}\text{Mn}_{38/75})\text{O}_2$;

该掺杂材料的组成为: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ 。

6. 一种锂电池,其特征在于,包括:

一正极,包含100重量份的锂正极材料、5~20重量份的碳材与8~20重量份的粘合剂;

一负极;

一位于该正极与该负极之间以定义一容置区域的隔离膜;

一位于该容置区域的电解质溶液;以及

一包覆该正极、该负极、该隔离膜以及该电解质溶液的封装结构,

其中该锂正极材料包括:

一主体材料;以及

一掺杂到该主体材料中的掺杂材料,

其中该掺杂材料的组成为: $\text{Li}_y\text{La}_z\text{Zr}_w\text{Al}_u\text{O}_{12+(u*3/2)}$,

$5 \leq y \leq 8$;

$2 \leq z \leq 5$;

$1 \leq w \leq 3$; 以及

$0 < u < 1$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的锂电池, 其特征在于, 其中该主体材料的组成为:

$x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 - (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{\alpha-\alpha'}, \text{Co}_{\beta-\beta'}, \text{Mn}_{\gamma-\gamma'}, \text{M}_{(\alpha'+\beta'+\gamma'+\delta)}]\text{O}_{2+[(\alpha'+\beta'+\gamma'+\delta)*v/2]}$,

$0 < x < 1$;

$0.3 \leq \alpha \leq 0.8$;

$0.1 \leq \beta \leq 0.4$;

$0.1 \leq \gamma \leq 0.4$;

$0 \leq \alpha' \leq 0.2$;

$0 \leq \beta' \leq 0.2$;

$0 \leq \gamma' \leq 0.2$;

$0 \leq \delta \leq 0.2$;

$0 < \alpha' + \beta' + \gamma' + \delta \leq 0.2$;

$\alpha + \beta + \gamma = 1$;

$\text{M} = \text{Ta}, \text{V}, \text{Mg}, \text{Ce}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Sb}, \text{Ru}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Zr}$ 或 Sn ; 以及

v 为 M 的价数。

8. 根据权利要求 6 所述的锂电池, 其特征在于, 其中该掺杂材料占该主体材料的重量比例大于 0 且小于 10wt%。

9. 根据权利要求 6 所述的锂电池, 其特征在于, 其中该碳材包括碳粉体、石墨、硬碳、软碳、碳纤维、纳米碳管或上述的组合。

10. 根据权利要求 6 所述的锂电池, 其特征在于, 其中该粘合剂包括聚二氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、聚酰胺或三聚氰胺树脂。

锂正极材料与锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池及其锂正极材料。

背景技术

[0002] 现今的可携式电子产品如数码相机、手机、笔记本电脑需要轻量化的电池。在各式电池中,可重复充电的锂电池的单位重量所能提供的电量比传统电池如铅蓄电池、镍氢电池、镍锌电池、镍镉电池高三倍。此外,锂电池可快速充电。

[0003] 为了使锂电池具有更高的能量密度,采用高能量正极材料如 Li_2MnO_3 与层状材料 LiMO_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}$ 或上述的组合) 所形成的固溶体。虽然高容量富锂正极材料具有较高的首次电容量,但其放电电容量会随放电速度增加而下降。

[0004] 综上所述,目前急需新的锂正极材料以克服上述缺点。

发明内容

[0005] 本发明一实施例提供的锂正极材料,包括:主体材料;以及掺杂到主体材料中的掺杂材料,其中掺杂材料的组成为: $\text{Li}_y\text{La}_z\text{Zr}_w\text{Al}_u\text{O}_{12+(u*3/2)}$, $5 \leq y \leq 8$; $2 \leq z \leq 5$; $1 \leq w \leq 3$; 以及 $0 < u < 1$ 。

[0006] 本发明一实施例提供的锂电池,包括:正极,包含 100 重量份的锂正极材料、0.1 ~ 20 重量份的碳材与 1 ~ 20 重量份的粘合剂;负极;位于正极与负极之间以定义容置区域的隔离膜;位于容置区域的电解质溶液;以及包覆正极、负极、隔离膜以及电解质溶液的封装结构,其中锂正极材料包括:主体材料;以及掺杂到主体材料中的掺杂材料,其中掺杂材料的组成为: $\text{Li}_y\text{La}_z\text{Zr}_w\text{Al}_u\text{O}_{12+(u*3/2)}$, $5 \leq y \leq 8$; $2 \leq z \leq 5$; $1 \leq w \leq 3$; 以及 $0 < u < 1$ 。

附图说明

[0007] 图 1 是本发明一实施例中,锂电池的示意图;

[0008] 图 2 是本发明一实施例中,电极对应不同充放电电流的电压-电容量的曲线图;

[0009] 图 3 是本发明一实施例中,电极对应不同充放电电流的电压-电容量的曲线图;

[0010] 图 4 是本发明一比较例中,电极对应不同充放电电流的电压-电容量的曲线图;

[0011] 图 5 是本发明一比较例中,电极对应不同充放电电流的电压-电容量的曲线图;

[0012] 图 6 是本发明一比较例中,电极对应不同充放电电流的电压-电容量的曲线图;

[0013] 图 7 是本发明一比较例中,电极对应不同充放电电流的电压-电容量的曲线图;

[0014] 图 8 是本发明一比较例中,电极对应不同充放电电流的电压-电容量的曲线图。

[0015] 【附图标记说明】

[0016] 1 正极;

[0017] 2 容置区域;

[0018] 3 负极;

[0019] 5 隔离膜;

[0020] 6 封装结构。

具体实施方式

[0021] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，并参照附图，对本发明作进一步的详细说明。

[0022] 本发明一实施例提供的锂正极材料，包括：主体材料；以及掺杂到主体材料中的掺杂材料。上述掺杂材料的组成为： $\text{Li}_y\text{La}_z\text{Zr}_w\text{Al}_u\text{O}_{12+(u*3/2)}$ ， $5 \leq y \leq 8$ ； $2 \leq z \leq 5$ ； $1 \leq w \leq 3$ ；以及 $0 < u < 1$ 。若 Li、La、Zr、Al 的比例超出上述范围，则阻抗增加，造成电化学性质变差。上述主体材料的组成为： $x \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 - (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{\alpha-\alpha'}\text{Co}_{\beta-\beta'}\text{Mn}_{\gamma-\gamma'}\text{M}_{(\alpha'+\beta'+\gamma'+\delta)}]\text{O}_{2+[(\alpha'+\beta'+\gamma'+\delta)*v/2]}$ ， $0 < x < 1$ ； $0.3 \leq \alpha \leq 0.8$ ； $0.1 \leq \beta \leq 0.4$ ； $0.1 \leq \gamma \leq 0.4$ ； $0 \leq \alpha' \leq 0.2$ ； $0 \leq \beta' \leq 0.2$ ； $0 \leq \gamma' \leq 0.2$ ； $0 \leq \delta \leq 0.2$ ； $0 < \alpha' + \beta' + \gamma' + \delta \leq 0.2$ ； $\alpha + \beta + \gamma = 1$ ；其中 $M = \text{Ta}$ 、 V 、 Mg 、 Ce 、 Fe 、 Mo 、 Sb 、 Ru 、 Cr 、 Ti 、 Zr 或 Sn ，且 v 为 M 的价数。在一实施例中，掺杂材料占主体材料的比例大于 0 且小于 10wt%。若掺杂材料的比例过高，则阻抗增加，造成电化学性质变差。

[0023] 在一实施例中，可依化学计量比取锂盐（如氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、硫酸锂或草酸锂）或氧化锂、镧盐（如氢氧化镧、醋酸镧、碳酸镧、硝酸镧、硫酸镧或氯化镧）或氧化镧、锆盐（如氢氧化锆、碳酸锆、硝酸锆、硫酸锆或氯化锆）或氧化锆与铝盐（如氢氧化铝、醋酸铝、碳酸铝、硝酸铝、硫酸铝或氯化铝）或氧化铝混合 24 小时后，加热至 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结 4 ~ 24 小时，以形成 $\text{Li}_y\text{La}_z\text{Zr}_w\text{Al}_u\text{O}_{12+(u*3/2)}$ 作为掺杂材料。

[0024] 取主体材料与掺杂材料混合后，加热至 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 烧结 2 ~ 24 小时，使掺杂材料掺杂到主体材料中，即形成锂正极材料。

[0025] 取 100 重量份的锂正极材料、0.1 ~ 20 重量份的碳材、1 ~ 20 重量份的粘合剂与 10 ~ 70 重量份的溶剂混合后形成浆料，再将浆料涂布于金属箔如铝箔、铜箔或钛箔上。接着烘干浆料以去除溶剂并压合，即形成正极。在一实施例中，碳材可为碳粉体、石墨、硬碳、软碳、碳纤维、纳米碳管或上述的组合。若碳材的比例过低，则正极的导电性不佳。若碳材的比例过高，则活性物质比例下降，降低正极电容量。在一实施例中，粘合剂可为聚二氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、聚酰胺或三聚氰胺树脂。若粘合剂的比例过低，则活性物质与极板之间的黏着力低而易剥落。若粘合剂的比例过高，则增加正极的内阻值。在一实施例中，溶剂可为 N-甲基-2-环丙酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、甲基异丙酮 (methyl isobutyl ketone)、甲醚酮 (methyl ether ketone)、丙酮 (acetone)、甲基乙基酮 (methyl ethyl ketone)、甲苯 (toluene)、二甲苯 (xylene)、三甲苯 (mesitylene)、氟代甲苯 (fluorotoluene)、二氟甲苯 (difluorotoluene)、三氟甲苯 (trifluorotoluene)、N,N-二甲基乙酰胺 (N,N-dimethylacetamide, DMAc) 或上述的组合。

[0026] 上述正极可应用但不限于图 1 所示的锂电池。在图 1 中，正极 1 与负极 3 之间具有隔离膜 5，用以定义容置区域 2。在容置区域 2 中含有电解质溶液。此外，在上述结构之外为封装结构 6，用以包覆正极 1、负极 3、隔离膜 5 以及电解质溶液。

[0027] 在一实施例中，负极 3 包括碳材及锂合金。碳材可为碳粉体、石墨、碳纤维、纳米碳管或上述的混合物。在本发明一实施例中，碳材为碳粉体，粒径约介于 $5 \mu\text{m}$ 至 $30 \mu\text{m}$ 之间。锂合金可为 LiAl 、 LiZn 、 Li_3Bi 、 Li_3Cd 、 Li_3Sb 、 Li_4Si 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 LiC_6 、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、

$\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 或上述的组合。除了上述两种物质,负极3可进一步包含金属氧化物如 SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 In_2O 、 In_2O_3 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Ag_2O 、 AgO 、 Ag_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 SiO 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 、 FeO 或上述的组合。此外,负极3可进一步具有高分子粘合剂(polymer binder),用以增加电极的机械性质。合适的高分子粘合剂可为聚二氟乙烯(PVDF)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、聚酰胺、三聚氰胺树脂或上述的组合物。

[0028] 上述的隔离膜5为一绝缘材料,可为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或上述的多层结构如PE/PP/PE。上述的电解质溶液的主要成份为有机溶剂、锂盐以及添加剂。有机溶剂可为 γ -丁基内酯(γ -butyrolactone,简称GBL)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,简称EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate,简称PC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate,简称DEC)、乙酸丙酯(propyl acetate,简称PA)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate,简称DMC)、碳酸甲乙酯(ethylmethyl carbonate,简称EMC)或上述的组合。锂盐可为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 或上述的组合。添加剂包含常见的碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate,简称VC)。

[0029] 由于本发明的掺杂材料可让正极具有较高的电容量,且在较高的放电电流后具有较高电容量,应用上述正极的锂电池亦随之具有较佳的性能表现。

[0030] 为了让本发明的上述和其他目的、特征和优点能更明显易懂,以实施例说明如下。

[0031] 实施例

[0032] 实施例 1

[0033] 依 Journal of The Electrochemical Society, 157, 4, A447-A452 (2010) 所披露的方法制备 $\text{Li}(\text{Li}_{10/75}\text{Ni}_{18/75}\text{Co}_{9/75}\text{Mn}_{38/75})\text{O}_2$ 作为主体材料。

[0034] 依化学计量比取锂盐、镧盐、锆盐与铝盐混合 24 小时后,加热至 1200°C 烧结 10 小时以形成 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.07}\text{O}_{12.0105}$ 作为掺杂材料。

[0035] 取 100 重量份的主体材料与 2 重量份的掺杂材料混合后,加热至 900°C 烧结 20 小时,使掺杂材料掺杂到主体材料中,即形成锂正极材料。

[0036] 取 80 重量份的锂正极材料、10 重量份的碳材(购自 IMERYS 的 KS4)、10 重量份的粘合剂(购自 Kureha 的 PVDF)与 50 重量份的溶剂 NMP 混合后形成浆料,再将浆料涂布于铝箔上。接着烘干浆料以去除溶剂并压合,即形成正极。

[0037] 接着将上述正极置入电解质溶液(0.1M 的 $\text{LiPF}_6\text{EC/DMC}$)中,以 20mA/g (0.1C)及 40mA/g (0.2C)的电流密度进行充电,并分别以 20mA/g (0.1C)、 40mA/g (0.2C)、 100mA/g (0.5C)、 200mA/g (1C)、 400mA/g (2C)、 600mA/g (3C)、 1000mA/g (5C)的电流密度进行放电。上述充放电实验的电压为 2-4.6V(V vs. Li/Li+),且充放电温度为室温(25°C),所测量正极对应不同充放电的电流的电压-电容量(mAh/g)曲线如图 2 与表 1 所示。

[0038] 实施例 2

[0039] 依化学计量比取锂盐、镧盐、锆盐与铝盐混合 24 小时后,加热至 1200°C 烧结 10 小时以形成 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ 作为掺杂材料。

[0040] 与实施例 1 类似,差别在于掺杂材料的组成改为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ 。至于主体材料的组成、主体材料与掺杂材料的比例、浆料中锂正极材料、碳材、粘合剂与溶剂的用量、制备正极的相关工艺参数以及充放电实验的参数均与实施例 1 类似。上述正极对应不同充放电

的电流的电压 - 容量 (mAh/g) 曲线如图 3 与表 1 所示。

[0041] 比较例 1

[0042] 与实施例 1 类似, 差别在于锂正极材料只含主体材料而无掺杂材料。至于主体材料的组成、浆料中锂正极材料、碳材、粘合剂与溶剂的用量、制备正极的相关工艺参数以及充放电实验的参数均与实施例 1 类似。上述正极对应不同充放电的电流的电压 - 容量 (mAh/g) 曲线如图 4 与表 1 所示。

[0043] 表 1

[0044]

充电- 放电 (C)	比较例 1	以 0.1C 放电 后的容量为 100%	实施例 1	以 0.1C 放电后 的容量为 100%	实施 例 2	以 0.1C 放电 后的容量为 100%
0.1 充 -0.1 放	247	100%	264	100%	265	100%
0.2 充 -0.2 放	228	92.3%	249	94.3%	250	94.3%
0.2 充 -0.5 放	213	86.2%	235	89.0%	236	89.1%
0.2 充 -1 放	200	80.9%	221	83.7%	222	83.8%
0.2 充 -2 放	181	73.2%	202	76.5%	205	77.4%
0.2 充 -3 放	166	67.2%	190	72.0%	192	72.5%
0.2 充 -5 放	139	56.2%	167	63.2%	169	63.8%

[0045] 由表 1 可知, 实施例 1 与 2 的掺杂材料可有效提升正极的第一次充放电后的容量, 并在较高电流放电后具有较高容量与较好的放电速率 (C-rate) 效应。

[0046] 比较例 2

[0047] 依化学计量比取锂盐、镧盐、锆盐与钇盐混合 24 小时后, 加热至 1200℃ 烧结 10 小时以形成 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Y}_{0.8}\text{O}_{12}$ 作为掺杂材料。

[0048] 与实施例 1 类似, 差别在于掺杂材料的组成改为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Y}_{0.8}\text{O}_{12}$ 。至于主体材料的组成、主体材料与掺杂材料的比例、浆料中锂正极材料、碳材、粘合剂与溶剂的用量、制备正极的相关工艺参数以及充放电实验的参数 (除了放电电流密度仅介于 20mA/g (0.1C) ~ 200mA/g (1C)) 均与实施例 1 类似。上述正极对应不同充放电的电流的电压 - 容量 (mAh/g) 曲线如图 5 与表 2 所示。

[0049] 比较例 3

[0050] 依化学计量比取锂盐、镧盐、锆盐与钽盐混合 24 小时后, 加热至 1200℃ 烧结 10 小时以形成 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 作为掺杂材料。

[0051] 与实施例 1 类似, 差别在于掺杂材料的组成改为 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 。至于主

体材料的组成、主体材料与掺杂材料的比例、浆料中锂正极材料、碳材、粘合剂与溶剂的用量、制备正极的相关工艺参数以及充放电实验的参数（除了放电电流密度仅介于 20mA/g (0.1C) $\sim$ 200mA/g (1C)）均与实施例 1 类似。上述正极对应不同充放电的电流的电压 - 电容量 (mAh/g) 曲线如图 6 与表 2 所示。

[0052] 表 2

[0053]

充电 - 放电 (C)	实施例 2	比较例 2	比较例 3
0.1 充 - 0.1 放	265	244	237
0.2 充 - 0.2 放	250	230	223
0.2 充 - 0.5 放	236	216	211
0.2 充 - 1 放	222	202	199

[0054] 由表 2 可知, 实施例的掺杂材料比其他掺杂材料更能提升正极的电容量及放电速率 (C-rate) 效应。

[0055] 比较例 4

[0056] 与实施例 1 类似, 差别在于掺杂材料的组成改为 Al, 且主体材料与掺杂材料的重量比为 100:1。至于主体材料的组成、浆料中锂正极材料、碳材、粘合剂与溶剂的用量、制备正极的相关工艺参数以及充放电实验的参数（除了放电电流密度仅介于 20mA/g (0.1C) $\sim$ 200mA/g (1C)）均与实施例 1 类似。上述正极对应不同充放电的电流的电压 - 电容量 (mAh/g) 曲线如图 7 与表 3 所示。

[0057] 比较例 5

[0058] 依化学计量比取锂盐、镧盐与锆盐混合 24 小时后, 加热至 1200°C 烧结 10 小时以形成 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 作为掺杂材料。

[0059] 与实施例 1 类似, 差别在于掺杂材料的组成改为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。至于主体材料的组成、主体材料与掺杂材料的比例、浆料中锂正极材料、碳材、粘合剂与溶剂的用量、制备正极的相关工艺参数以及充放电实验的参数（除了放电电流密度仅介于 20mA/g (0.1C) $\sim$ 200mA/g (1C)）均与实施例 1 类似。上述正极对应不同充放电的电流的电压 - 电容量 (mAh/g) 曲线如图 8 与表 3 所示。

[0060] 表 3

[0061]

充电 - 放电 (C)	比较例 1	实施例 2	比较例 4	比较例 5
0.1 充 - 0.1 放	247	265	215	241
0.2 充 - 0.2 放	228	250	200	226
0.2 充 - 0.5 放	213	236	186	214

0.2 充-1 放	200	222	172	201
-----------	-----	-----	-----	-----

[0062] 由表 3 可知, 实施例的掺杂材料比其他掺杂材料更能提升正极的电容量并在较高电流放电后具有较高电容量与较好的放电速率 (C-rate) 效应。

[0063] 虽然本发明已以多个实施例披露如上, 然而其并非用以限定本发明, 任何所属技术领域中具有通常知识者, 在不脱离本发明的精神和范围内, 当可作任意的更动与修饰, 因此本发明的保护范围当以所附权利要求书所界定者为准。

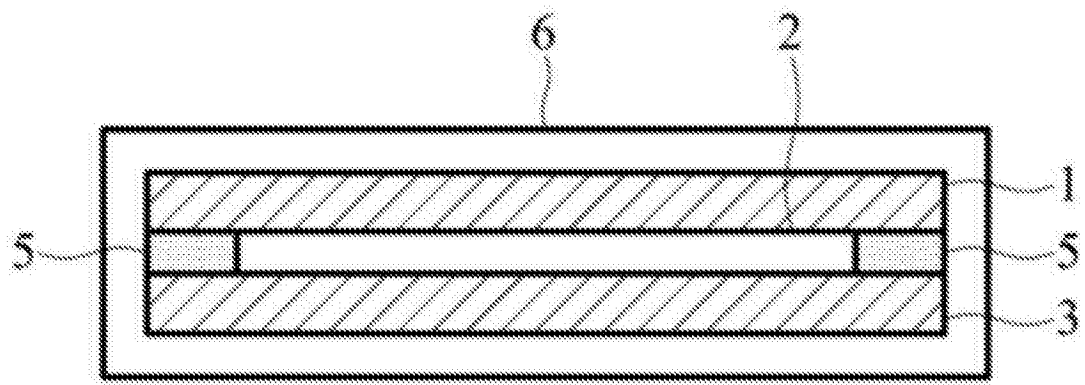


图 1

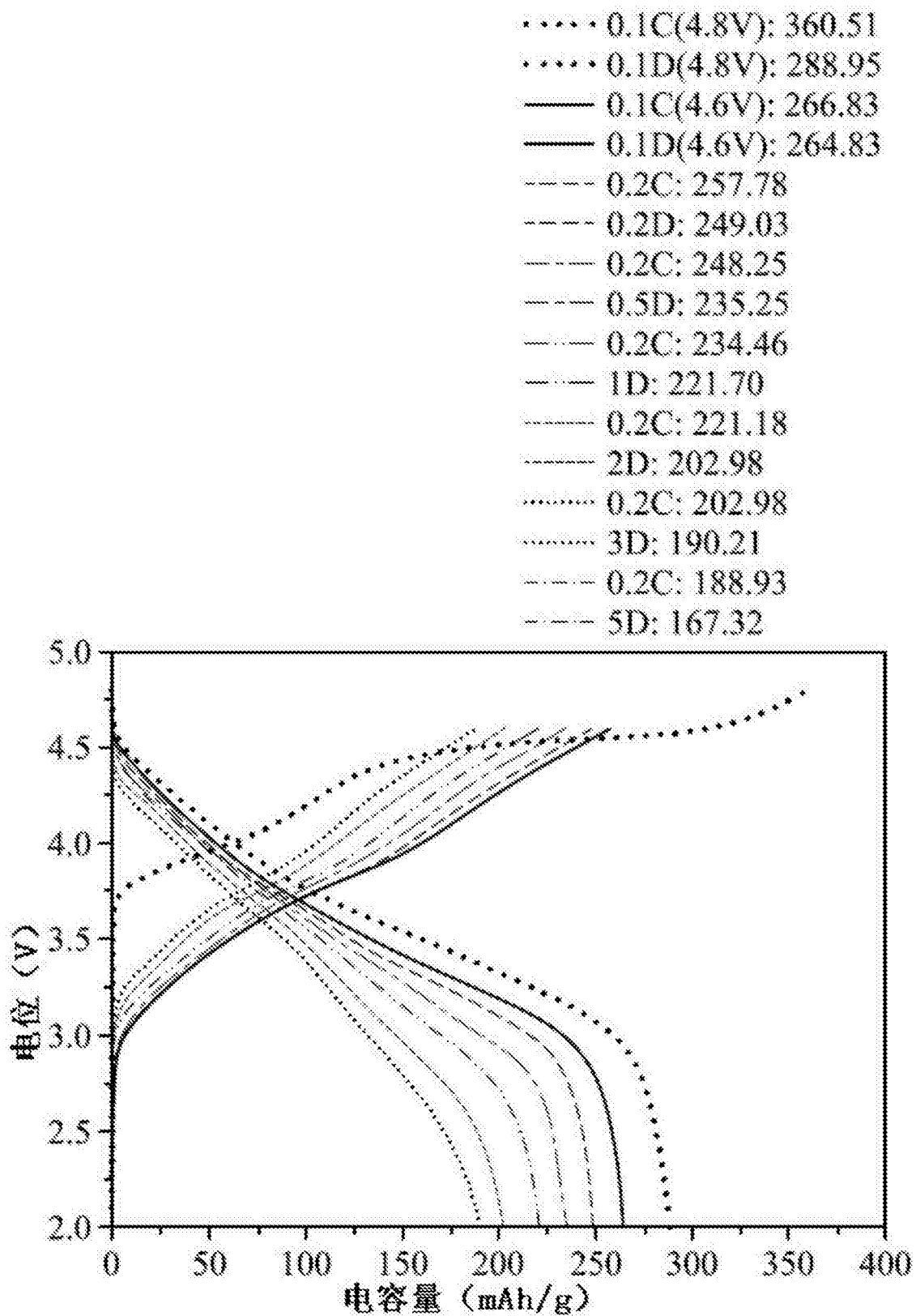


图 2

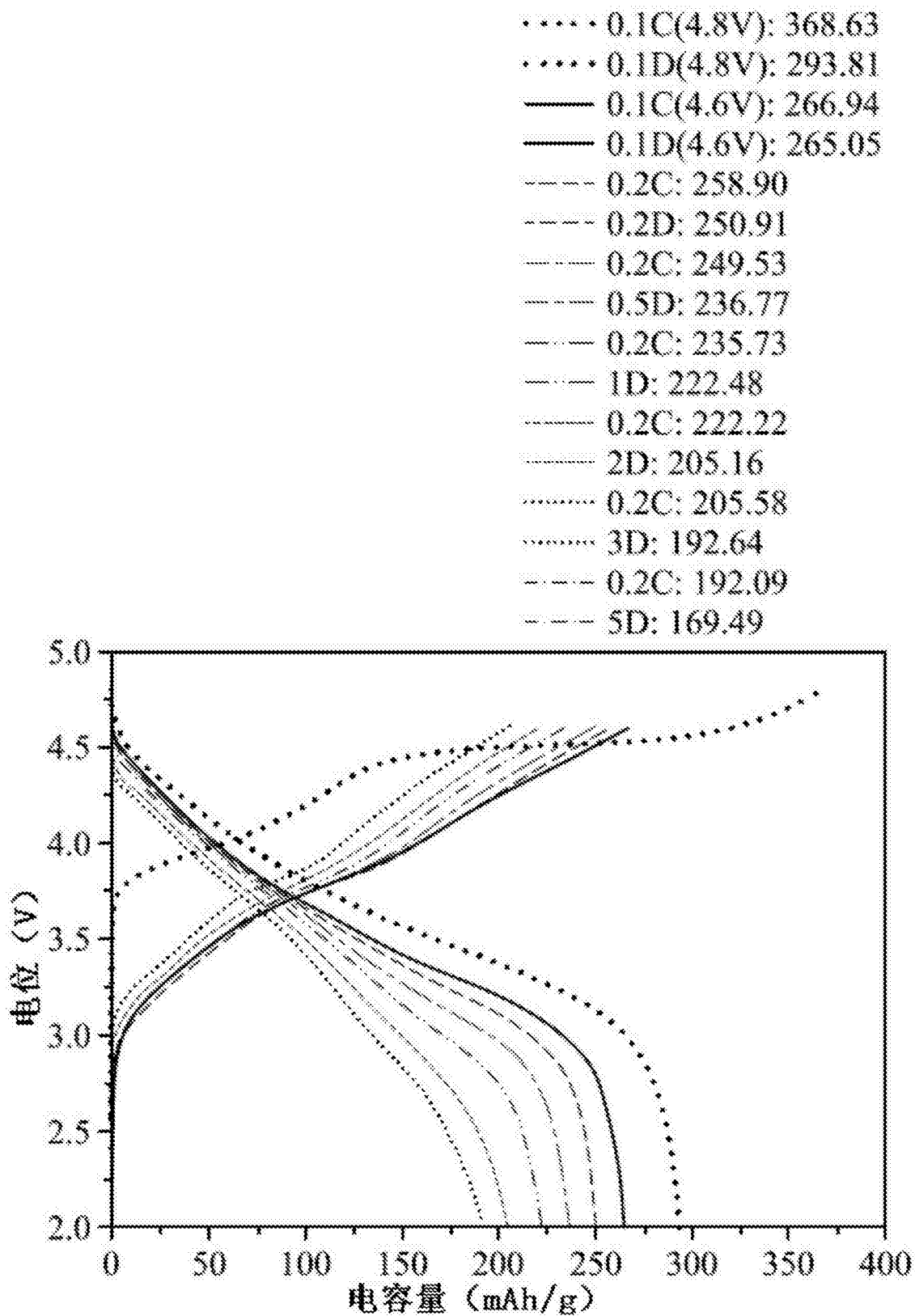


图 3

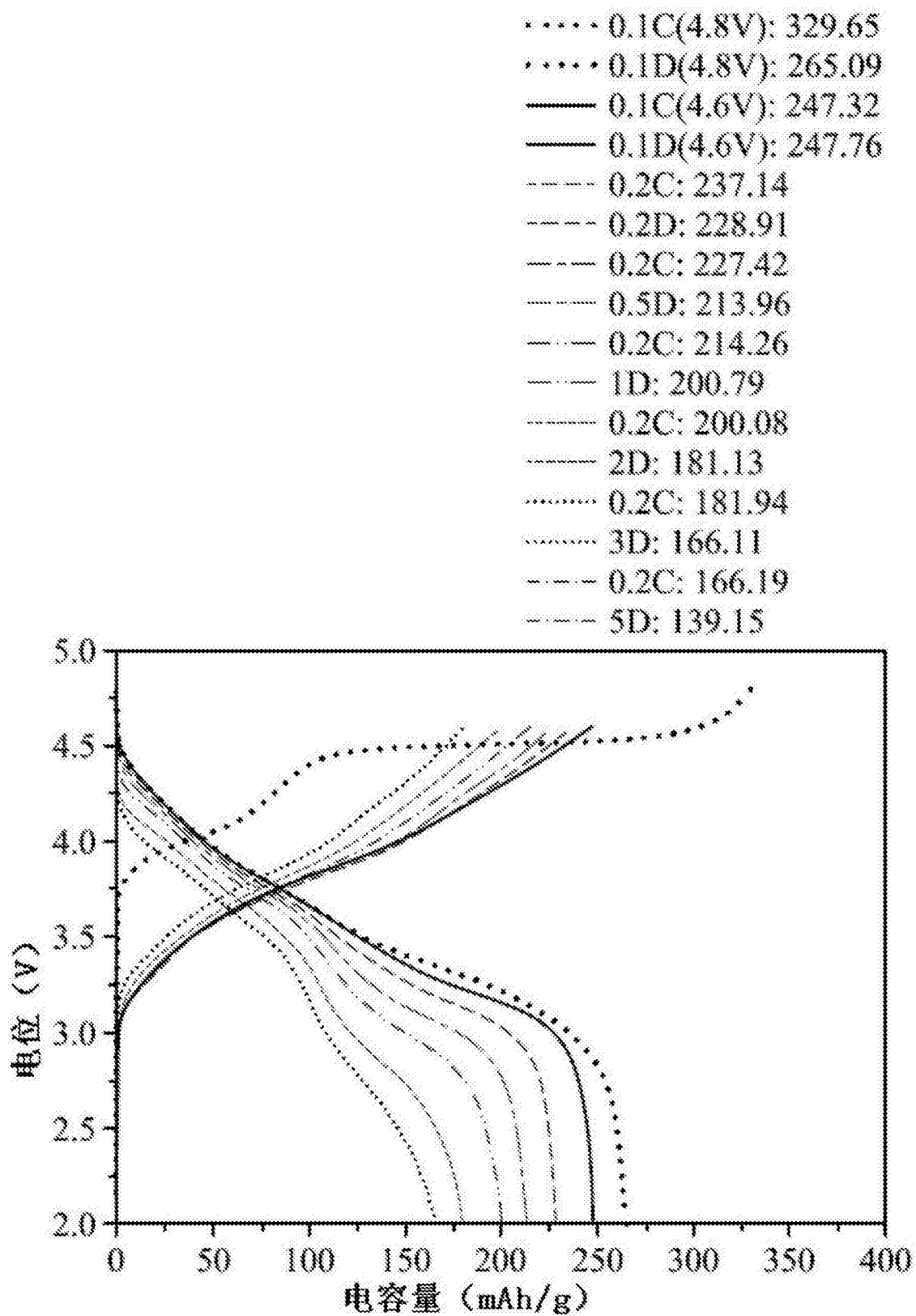


图 4

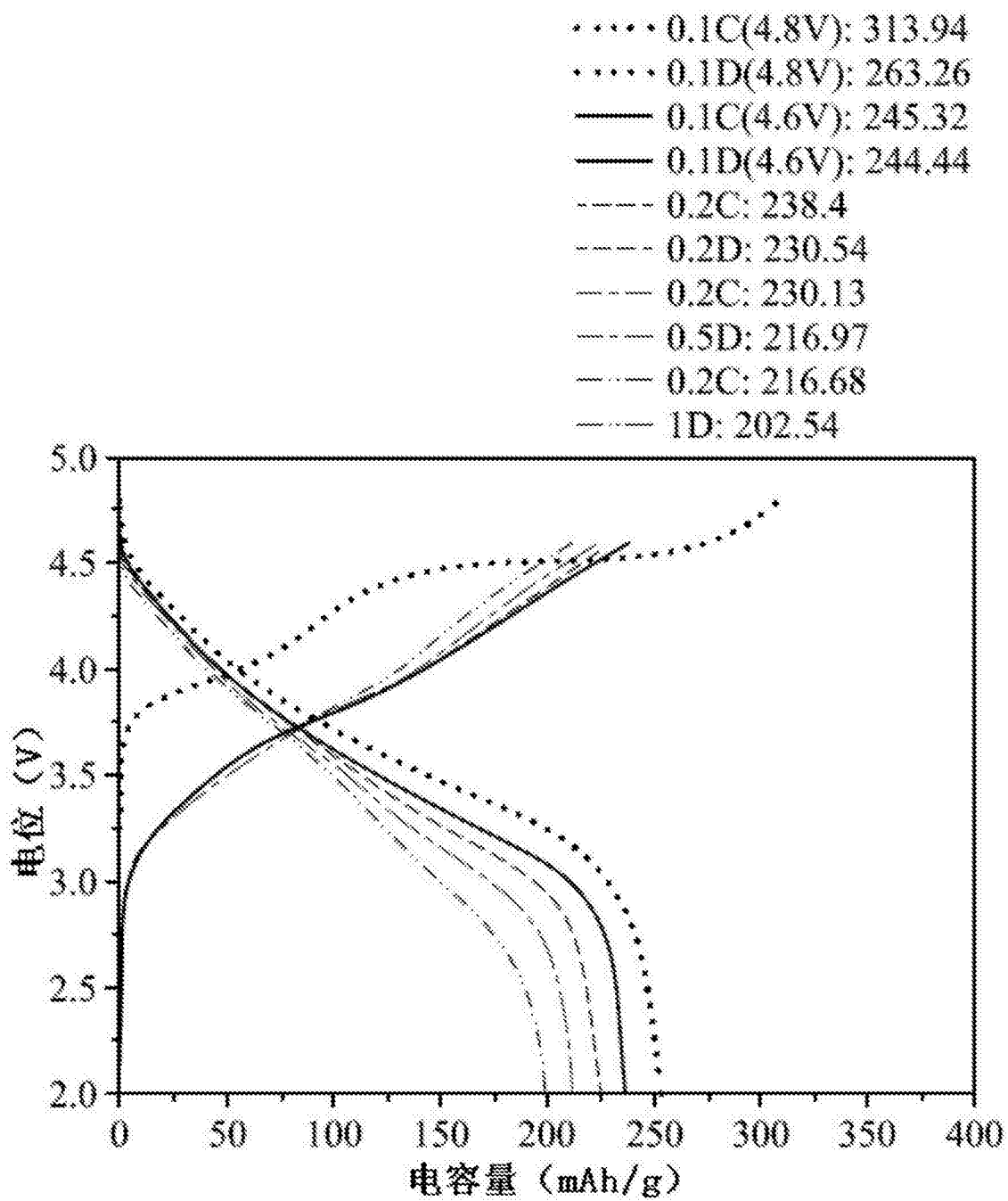


图 5

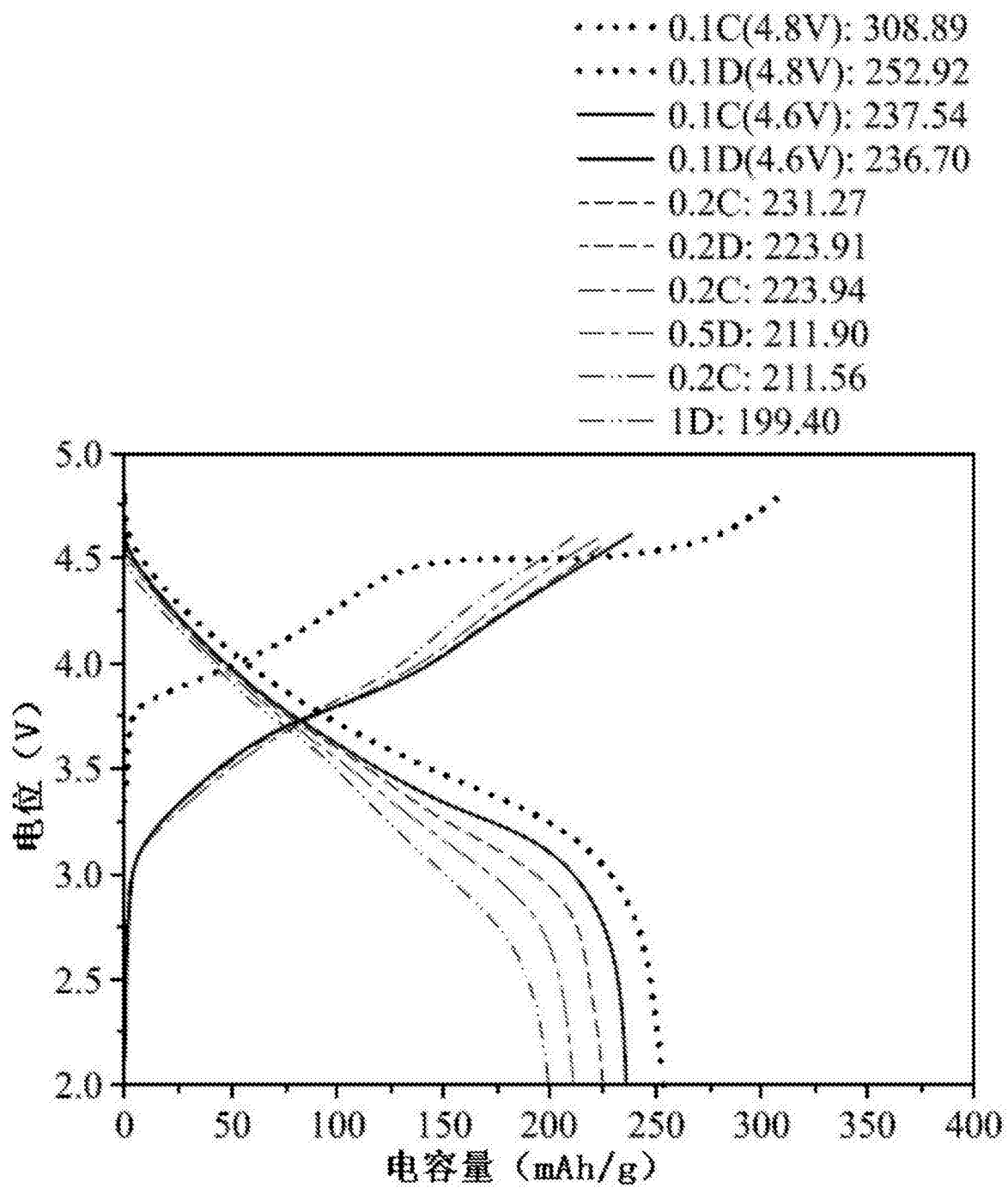


图 6

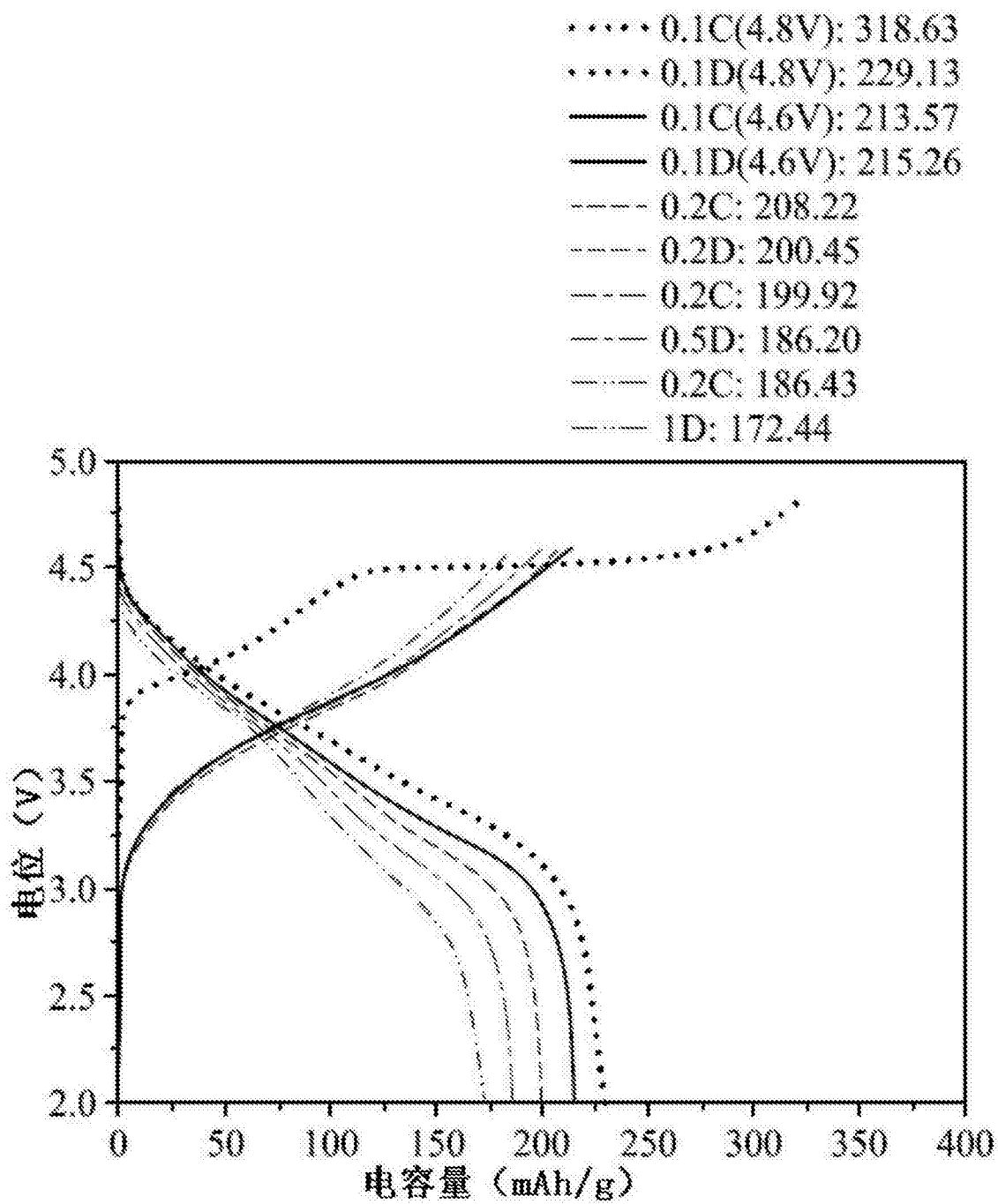


图 7

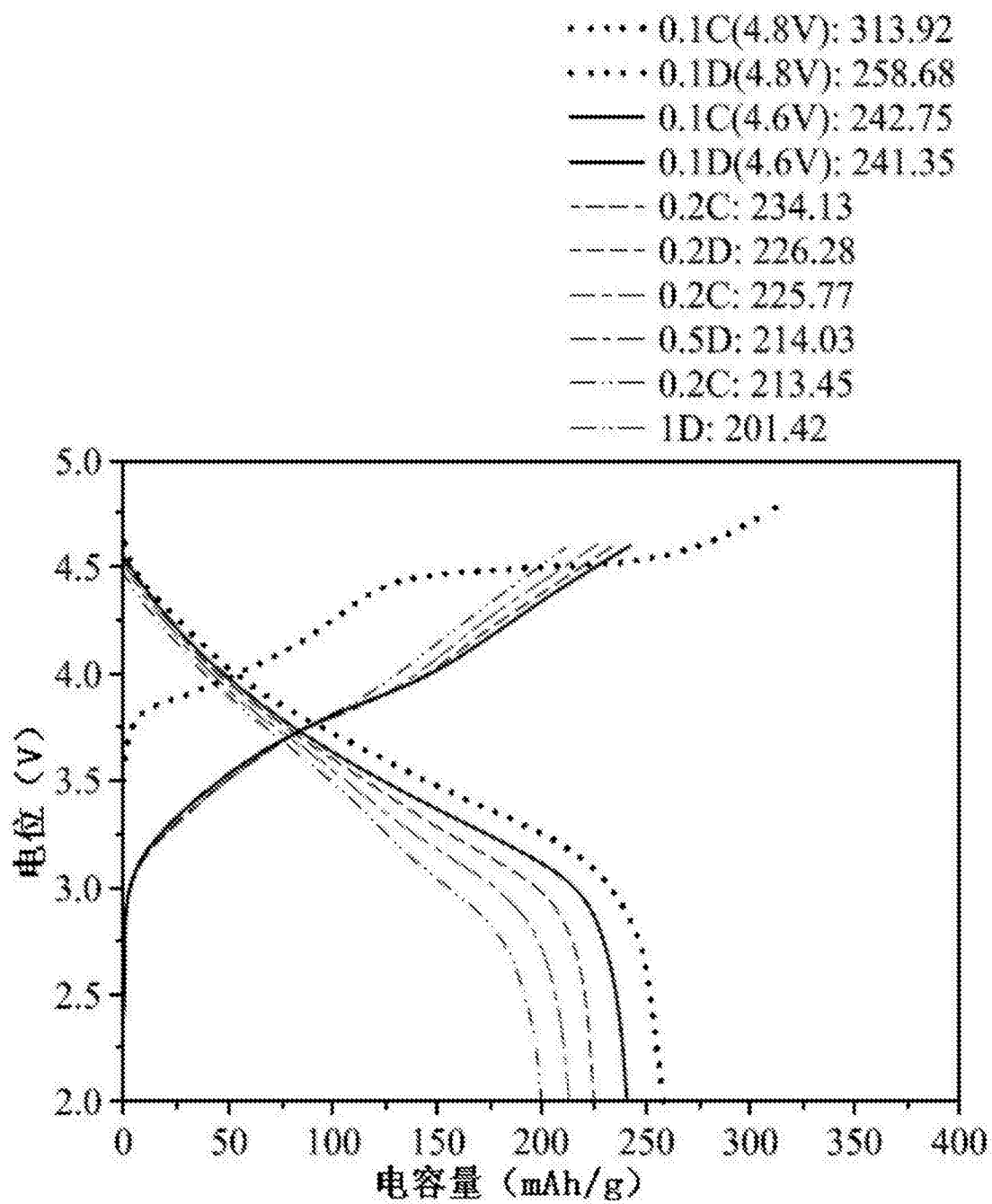


图 8