



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117326595 B

(45) 授权公告日 2024.04.19

(21) 申请号 202311190357.6

H01M 4/62 (2006.01)

(22) 申请日 2023.09.15

H01M 10/054 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117326595 A

(56) 对比文件

US 2015017322 A1, 2015.01.15

CN 103151523 A, 2013.06.12

(43) 申请公布日 2024.01.02

CN 114671468 A, 2022.06.28

(73) 专利权人 广东钠壹新能源科技有限公司

US 2021202946 A1, 2021.07.01

地址 528131 广东省佛山市三水区白坭镇

CN 109192982 A, 2019.01.11

周村村委会周村村周村大塍(土名)F1

CN 110931784 A, 2020.03.27

之三

CN 114050246 A, 2022.02.15

(72) 发明人 陈俊升

CN 115172724 A, 2022.10.11

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司

CN 115893505 A, 2023.04.04

公司 44202

WO 2023087485 A1, 2023.05.25

专利代理师 宋静娜

陈凯; 刘兴泉; 马慎思; 寇丹; 张峥.LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂正极材料的空气气氛烧结合成与电化学性能. 储能科学与技术. 2013, (06),

(51) Int. Cl.

全文.

H01M 4/58 (2010.01)

G01G 49/00 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/1397 (2010.01)

审查员 杨梦凡

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用,属于电池技术领域;本发明提供了一种硫酸铁钠正极材料的制备方法,通过选择具有一定比表面积的材料配合特定的烧结过程,从而能够提高材料的电化学性能。并且,本发明提供的硫酸铁钠正极材料的制备方法操作简单,容易放大,不需要使用研磨设备混合硫酸亚铁或其水合物以及硫酸钠材料,无需使用高温干燥对材料进行处理,即采用本发明的制备方法能够减少设备投入以及生产过程能耗,有利于实际应用。

1. 一种硫酸铁钠正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:
 - (1) 等分成n批将硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物溶于去离子水中,得到混合水溶液1~混合水溶液n,所述 $n \geq 2$;
 - (2) 将混合水溶液1逐滴加入至碳材料中后烘干,得前驱体1;
 - (3) 将混合水溶液n逐滴加入至前驱体n-1中后烘干,得前驱体n;
 - (4) 将前驱体n依次进行一段烧结和二段烧结后得硫酸铁钠正极材料;所述碳材料的比表面积为 $700-900\text{m}^2/\text{g}$;所述碳材料为导电炭黑;
所述碳材料的质量为硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物总质量的2-7%;
所述步骤(3)中,一段烧结温度为 $100-200^\circ\text{C}$,一段烧结时间为1-6h,二段烧结温度为 $280-450^\circ\text{C}$,二段烧结时间为6-48h,一段烧结和二段烧结的升温速率 $<15^\circ\text{C}/\text{min}$.
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,一段烧结温度为 $140-180^\circ\text{C}$,一段烧结时间为1-4h,二段烧结温度为 $320-400^\circ\text{C}$,二段烧结时间为8-15h。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,一段烧结和二段烧结的升温速率为 $3-5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物中,钠元素和铁元素的摩尔比为1:(0.5-2.5)。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,烘干为在 $60-80^\circ\text{C}$ 下鼓风干燥4-8h。
6. 一种硫酸铁钠正极材料,其特征在于,所述硫酸铁钠正极材料采用如权利要求1-5任一项所述的制备方法制备而成。
7. 如权利要求6所述的硫酸铁钠正极材料在制备电池上的应用。

一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,尤其涉及一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 钠离子电池因其原料的广泛性和廉价性是理想的大规模储能技术。钠离子二次电池与锂离子二次电池工作原理近似,基于现有锂离子电池工艺技术,可快速发展钠离子电池二次电池。

[0003] 钠离子正极材料目前主要有三大主流方向:层状氧化物,普鲁士蓝类似物和聚阴离子型化合物。其各自在产业化应用中均有一定技术难题。如层状氧化物在循环过程中容易产气及残碱问题。普鲁士蓝类材料具有在制备过程中引入结晶水,造成容量和循环性较低等问题。聚阴离子型化合物,具有开放的骨架及稳定的晶体结构,在充放电过程中可以为钠离子提供迁移孔道。特别是在储能领域应用,具有显著优势。硫酸铁钠聚阴离子化合物,具有较低的生产成本及因硫酸根具有较大的诱导效应表现出的高充放电电压平台。但该类材料一般导电性较差,需与碳材料复合使用以提高其电化学性能。由于硫酸铁钠材料在高温下(大于450℃)会发生分解,采用传统碳源包覆再进行高温碳化方法往往行不通,无法得到令人满意的效果。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术的不足之处而提供一种工艺简单、容量较高、倍率较优的硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用。

[0005] 为实现上述目的,在本发明的第一方面,本发明提供了一种硫酸铁钠正极材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0006] (1) 取硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物溶于去离子水中形成混合水溶液;

[0007] (2) 将混合水溶液逐滴加入至碳材料中后烘干,得前驱体;

[0008] (3) 将前驱体依次进行一段烧结和二段烧结后得硫酸铁钠正极材料;

[0009] 所述碳材料的比表面积 $>440\text{m}^2/\text{g}$;

[0010] 所述步骤(3)中,一段烧结温度为100-200℃,一段烧结时间为1-6h,二段烧结温度为280-450℃,二段烧结时间为6-48h,一段烧结和二段烧结的升温速率 $<15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0011] 本申请提供了一种硫酸铁钠正极材料的制备方法中,通过选择具有一定比表面积的碳材料,一方面选择的碳材料具有优异的导电性能,和硫酸铁钠材料复合后能提高材料整体的导电性,另一方面选择的碳材料具有模板作用,可以将特定烧结过程中生成的硫酸铁钠微晶有效限域在孔结构中,防止硫酸铁钠聚集生成大颗粒,减小钠离子在硫酸铁钠正极材料中的迁移路径,从而提高材料的电化学性能。另外,由于本发明的制备方法中是将混合水溶液逐滴加入至碳材料中,即充分利用碳材料的毛细作用将溶液吸附进孔隙结构中,烧结生成的硫酸铁钠材料和碳材料紧密结合,且大大增加和导电基底的接触面积,从而提

升材料整体的导电性能,进而提高材料的电化活性。

[0012] 作为本发明所述制备方法的优选实施方式,所述碳材料的比表面积为 $700-900\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0013] 发明人研究发现,碳材料的比表面积会对产品的比容量、倍率性能和循环性能产生影响,随着碳材料的比表面积的增加,材料的比容量和倍率性能呈现出增加的趋势,但当进一步增加碳材料的比表面积时,材料的循环性能呈现出一定的下降趋势,当进一步选择碳材料的比表面积为 $700-900\text{m}^2/\text{g}$ 时,能够取得优异的综合效果。

[0014] 示例性地,本发明使用的碳材料可为导电炭黑、活性炭、金属有机框架衍生的碳材料等。

[0015] 作为本发明所述制备方法的优选实施方式,所述步骤(3)中,一段烧结温度为 $140-180^\circ\text{C}$,一段烧结时间为 $1-4\text{h}$,二段烧结温度为 $320-400^\circ\text{C}$,二段烧结时间为 $8-15\text{h}$ 。

[0016] 发明人研究发现,当进一步选择一段烧结和二段烧结的温度和时间在上述给出的范围内时,得到的材料的综合效果更优。

[0017] 作为本发明所述制备方法的优选实施方式,所述步骤(3)中,一段烧结和二段烧结的升温速率为 $3-5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0018] 发明人研究发现,升温速率会对材料本身产生影响,当升温速率过快时,会导致炉腔温度大于设定的限制温度,从而可能导致温度控制不稳,进而导致材料的分解;当进一步选择升温速率在 $3-5^\circ\text{C}/\text{min}$ 之间时,得到的材料的综合效果最优。

[0019] 作为本发明所述制备方法的优选实施方式,所述硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物中,钠元素和铁元素的摩尔比为 $1:(0.5-2.5)$ 。

[0020] 作为本发明所述制备方法的优选实施方式,所述碳材料的质量为硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物总质量的 $0.1-10\%$ 。

[0021] 优选地,所述碳材料的质量为硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物总质量的 $2-7\%$ 。

[0022] 发明人研究发现,当进一步限定碳材料的质量为硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物总质量的 $0.1-10\%$ 时,尤其是 $2-7\%$ 时,能够更好的将生成的硫酸铁钠微晶有效限域在孔结构中,防止硫酸铁钠聚集生成大颗粒,减小钠离子在硫酸铁钠正极材料中的迁移路径,从而提高材料的电化性能。

[0023] 作为本发明所述制备方法的优选实施方式,所述步骤(1)中,所述制备方法包括以下步骤:

[0024] (1) 等分成 n 批将硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物溶于去离子水中,得到混合水溶液 $1\sim$ 混合水溶液 n ,所述 $n\geq 2$;

[0025] (2) 将混合水溶液 1 逐滴加入至碳材料中后烘干,得前驱体 1 ;

[0026] (3) 将混合水溶液 n 逐滴加入至前驱体 $n-1$ 中后烘干,得前驱体 n ;

[0027] (5) 将前驱体 n 依次进行一段烧结和二段烧结后得硫酸铁钠正极材料。

[0028] 比如当 $n=3$ 时,具体为:

[0029] (1) 等分成 3 批将硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物溶于去离子水中,得到混合水溶液 1 、混合水溶液 2 和混合水溶液 3 ;

[0030] (2) 将混合水溶液 1 逐滴加入至碳材料中后烘干,得前驱体 1 ;

[0031] (3) 将混合水溶液 2 逐滴加入至前驱体 1 中后烘干,得前驱体 2 ;

[0032] (4) 将混合水溶液3逐滴加入至前驱体2中后烘干,得前驱体3;

[0033] (5) 将前驱体3依次进行一段烧结和二段烧结后得硫酸铁钠正极材料。

[0034] 发明人研究发现,当分批加入进行操作时,尤其是使用的硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物的质量较大时,分批操作能够确保硫酸钠和硫酸亚铁或其水合物较好的溶解于去离子水中形成均匀的混合溶液。

[0035] 作为本发明所述制备方法的优选实施方式,所述步骤(2)中,烘干为在60-80℃下鼓风干燥4-8h。

[0036] 烘干的过程是为了除去引入的去离子水。

[0037] 在本发明的第二方面,本发明提供了一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料采用本发明所述制备方法制备而成。

[0038] 在本发明的第三方面,本发明提供了所述硫酸铁钠正极材料在制备电池上的应用。

[0039] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0040] (1) 本发明提供了一种硫酸铁钠正极材料的制备方法,通过选择具有一定比表面积的材料,一方面选择的碳材料具有优异的导电性能,和硫酸铁钠材料复合后能提高材料整体的导电性,另一方面选择的碳材料具有模板作用,可以将特定烧结过程中生成的硫酸铁钠微晶有效限域在孔结构中,防止硫酸铁钠聚集生成大颗粒,减小钠离子在硫酸铁钠正极材料中的迁移路径,从而提高材料的电化学性能。另外,由于本发明的制备方法中是将混合水溶液逐滴加入至碳材料中,即充分利用碳材料的毛细作用将溶液吸附进孔隙结构中,烧结生成的硫酸铁钠材料和碳材料紧密结合,且大大增加和导电基底的接触面积,从而提升材料整体的导电性能,进而提高材料的电化学活性。具体地,得到的硫酸铁钠正极材料制备成电池后的0.1C放电比容量在95.3mAh/g以上,1C放电比容量在88.7mAh/g以上,1C循环100圈后放电比容量在80.9mAh/g以上,1C循环100圈后放电比容量保持率在91.2%以上。

[0041] (2) 本发明提供的硫酸铁钠正极材料的制备方法操作简单,容易放大,不需要使用研磨设备混合硫酸亚铁或其水合物以及硫酸钠材料,无需使用高温干燥对材料进行前处理,即采用本发明的制备方法能够减少设备投入以及生产过程能耗,有利于实际应用。

具体实施方式

[0042] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0043] 本发明所采用的试剂、方法和设备,如无特殊说明,均为本领域常规试剂、方法和设备;且平行实验使用的原料保持一致。

[0044] 碳材料1:导电炭黑,ECP科琴黑,日本狮王lion超导炭黑,BET比表面积750-850m²/g;

[0045] 碳材料2:导电炭黑,ECP-600JD科琴黑,日本狮王lion超导炭黑,BET比表面积1350-1450m²/g;

[0046] 碳材料3:导电炭黑,HCD-5,天津华彩化工,BET比表面积450-600m²/g;

[0047] 碳材料4:VXC-72,卡博特炭黑VULCAN XC-72美国,BET比表面积250-300m²/g;

[0048] 碳材料5:葡萄糖。

[0049] 实施例1

[0050] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法包括以下步骤:

[0051] (1) 取硫酸钠(710mg, 5mmol)和七水硫酸亚铁(2780mg, 10mmol),将其等质量分为两份,分别将两份(其中,每份包括355mg硫酸钠和1390mg七水硫酸亚铁)溶于5mL去离子水中,搅拌形成均匀溶液,得混合水溶液1和2;

[0052] (2) 将混合水溶液1逐滴加入至210mg碳材料1中,滴加的过程中搅拌混匀碳材料,滴加结束后置于80℃鼓风干燥箱中干燥6h,得前驱体1;

[0053] (3) 将混合水溶液2逐滴加入至前驱体1中,滴加的过程中搅拌混匀碳材料,滴加结束后置于80℃鼓风干燥箱中干燥6h,得前驱体2;

[0054] (4) 将前驱体2置于管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至150℃后保温3h,接着以5℃/min的升温速率升温至350℃后保温10h,接着随炉冷却,得硫酸铁钠正极材料。

[0055] 实施例2

[0056] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于使用的为碳材料2。

[0057] 实施例3

[0058] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于使用的为碳材料3。

[0059] 实施例4

[0060] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于步骤(4),本发明步骤(4)为:

[0061] 将前驱体置于管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至100℃后保温3h,接着以5℃/min的升温速率升温至400℃后保温10h,接着随炉冷却。

[0062] 实施例5

[0063] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于步骤(4),本发明步骤(4)为:

[0064] 将前驱体置于管式炉中,以10℃/min的升温速率升温至150℃后保温3h,接着以10℃/min的升温速率升温至350℃后保温10h,接着随炉冷却。

[0065] 实施例6

[0066] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于步骤(1)中取硫酸钠(852mg, 6mmol)和七水硫酸亚铁(2224mg, 8mmol),将其等质量分为两份。

[0067] 实施例7

[0068] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于步骤(1)中将硫酸钠和七水硫酸亚铁等质量分为三份;具体为:

[0069] (1) 取硫酸钠(710mg, 5mmol)和七水硫酸亚铁(2780mg, 10mmol),将其等质量分为三份,分别将三份(其中,每份包括236.66mg硫酸钠和926.7mg七水硫酸亚铁)溶于3.3mL去离子水中,搅拌形成均匀溶液,得混合水溶液1、2和3;

[0070] (2) 将混合水溶液1逐滴加入至210mg碳材料1中,滴加的过程中搅拌混匀碳材料,

滴加结束后置于80℃鼓风干燥箱中干燥6h,得前驱体1;

[0071] (3) 将混合水溶液2逐滴加入至前驱体1中,滴加的过程中搅拌混匀碳材料,滴加结束后置于80℃鼓风干燥箱中干燥6h,得前驱体2;

[0072] (4) 将混合水溶液3逐滴加入至前驱体2中,滴加的过程中搅拌混匀碳材料,滴加结束后置于80℃鼓风干燥箱中干燥6h,得前驱体;

[0073] (5) 将前驱体置于管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至150℃后保温3h,接着以5℃/min的升温速率升温至350℃后保温10h,接着随炉冷却,得硫酸铁钠正极材料。

[0074] 实施例8

[0075] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别是不分批溶解加入,具体为:

[0076] (1) 取硫酸钠(710mg,5mmol)和七水硫酸亚铁(2780mg,10mmol),溶于10mL去离子水中,搅拌形成均匀溶液,得混合水溶液;

[0077] (2) 将混合水溶液逐滴加入至210mg碳材料1中,滴加的过程中搅拌混匀碳材料,滴加结束后置于80℃鼓风干燥箱中干燥6h,得前驱体;

[0078] (3) 将前驱体置于管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至150℃后保温3h,接着以5℃/min的升温速率升温至350℃后保温10h,接着随炉冷却,得硫酸铁钠正极材料。

[0079] 实施例9

[0080] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于步骤(2),本实施例步骤(2)为:

[0081] 将混合水溶液1逐滴加入至60mg碳材料1中,滴加的过程中搅拌混匀碳材料,滴加结束后置于80℃鼓风干燥箱中干燥6h,得前驱体1。

[0082] 对比例1

[0083] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于使用的为碳材料4。

[0084] 对比例2

[0085] 本发明实施例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于使用的为碳材料5。

[0086] 对比例3

[0087] 本发明对比例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于步骤(4),本发明步骤(4)为:

[0088] 将前驱体置于管式炉中,以20℃/min的升温速率升温至150℃后保温3h,接着以20℃/min的升温速率升温至350℃后保温10h,接着随炉冷却。

[0089] 对比例4

[0090] 本发明对比例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于步骤(4),本发明步骤(4)为:

[0091] 将前驱体置于管式炉中,以5℃/min的升温速率升温至80℃后保温3h,接着以5℃/min的升温速率升温至460℃后保温10h,接着随炉冷却。

[0092] 对比例5

[0093] 本发明对比例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与

实施例1的唯一差别在于步骤(4),本发明步骤(4)为:

[0094] 将前驱体置于管式炉中,以5°C/min的升温速率升温至220°C后保温3h,接着以5°C/min的升温速率升温至260°C后保温10h,接着随炉冷却。

[0095] 对比例6

[0096] 本发明对比例提供一种硫酸铁钠正极材料,所述硫酸铁钠正极材料的制备方法与实施例1的唯一差别在于步骤(4),本发明步骤(4)为:

[0097] 将前驱体置于管式炉中,以5°C/min的升温速率升温至350°C后保温10h,接着随炉冷却。

[0098] 效果例

[0099] 本发明效果例验证实施例1-9和对比例1-6制备得到的硫酸铁钠正极材料的性能,具体为将实施例和对比例制备得到的硫酸铁钠正极材料与导电炭、PVDF(聚偏氟乙烯)粘结剂按质量比7:2:1以nmp(N-甲基吡咯烷酮)为溶剂进行匀浆涂覆在铝箔上,而后裁片。以玻璃纤维作为隔膜,钠片作为负极,电解液为1mol/L的NaPF₆溶于EC(乙基碳酸酯)+PC(碳酸丙烯酯)体积比1:1的溶液。在充满氩气的手套箱中组装CR2032扣式电池,测试相应电池的性能,得到的相应的形成测试数据如表1所示;其中,1C循环100圈后放电比容量保持率的计算方法为:保持率=1C循环100圈后放电比容量/1C放电比容量*100%;

[0100] 表1

	0.1C 放电比容量/mAh/g	1C 放电比容量/mAh/g	1C 循环 100 圈后放电比容量/mAh/g	1C 循环 100 圈后放电比容量保持率/%
[0101] 实施例 1	102.1	95.2	92.6	97.3
实施例 2	101.6	96.3	88.7	92.1
实施例 3	99.4	92.1	88.9	96.5
实施例 4	101.5	93.8	91.1	97.1
实施例 5	100.3	92.6	88.2	95.2
实施例 6	103.3	94.7	91.7	96.8
实施例 7	101.9	94.8	92.1	97.1
实施例 8	95.3	88.7	80.9	91.2
[0102] 实施例 9	96.8	89.3	85.1	95.3
对比例 1	83.1	77.5	66.7	86.1
对比例 2	58.1	48.9	40.0	81.7
对比例 3	70.8	63.1	57.6	91.3
对比例 4	20.3	12.7	10.2	80.1
对比例 5	40.5	32.4	25.3	78.2
对比例 6	83.5	77.9	68.8	88.3

[0103] 从表1中可以看出,当采用本发明的制备方法时,得到的硫酸铁钠正极材料制备成

电池后的0.1C放电比容量在95.3mAh/g以上,1C放电比容量在88.7mAh/g以上,1C循环100圈后放电比容量在80.9mAh/g以上,1C循环100圈后放电比容量保持率在91.2%以上;

[0104] 从实施例1-3和对比例1-2中可以看出,碳材料的选择会对产品的性能带来显著影响,当选择的不是本发明中的碳材料时,比如当对比例2中使用的为常见有机碳源葡萄糖时,得到的电池的0.1C放电比容量仅为58.1mAh/g,1C放电比容量仅为48.9mAh/g,1C循环100圈后放电比容量仅为40.7mAh/g,即1C循环100圈后放电比容量保持率仅为81.7%,与实施例1相比,对比例2中的0.1C放电比容量下降了43.1%,1C放电比容量下降了48.6%;当对比例1中使用的碳材料的比表面积不在本发明给出的范围内时,得到的产品的性能显著下降,与实施例1相比,对比例1中的0.1C放电比容量下降了18.6%,1C放电比容量下降了18.6%,1C循环100圈后放电比容量下降了28.0%,1C循环100圈后放电比容量保持率下降了11.5%;

[0105] 从实施例1、实施例4-5和对比例3-6中可以看出,烧结过程中的升温速率、烧结温度也会对产品的性能带来影响,当对比例3中的烧结过程中的升温速率过快时,得到的产品0.1C放电比容量和1C放电比容量显著下降,与实施例1相比,0.1C放电比容量下降幅度为30.7%,1C放电比容量下降幅度为33.7%,当对比例4和对比例5中两次烧结的温度不在本发明给出的范围内时,得到的产品0.1C放电比容量、1C放电比容量和1C循环100圈后放电比容量保持率显著下降,与实施例1相比,对比例4-5中0.1C放电比容量下降幅度为60.3-80.1%,1C放电比容量下降幅度为66.0-86.7%,1C循环100圈后放电比容量保持率下降了72.7-89.0%,当对比例6中仅采用一段烧结时,得到的产品0.1C放电比容量和1C放电比容量也呈现出一定的下降趋势,与实施例1相比,0.1C放电比容量下降幅度为18.2%,1C放电比容量下降幅度为18.2%,1C循环100圈后放电比容量保持率下降了9.2%;

[0106] 从实施例1和实施例7-8中可以看出,分批的次数以及是否分批会对产品的性能带来一定的影响,当分批时,得到的结果相对较优,若分批的次数过多,对结果影响不大。

[0107] 最后应当说明的是,以上实施例以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。