



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115043387 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 07

(21) 申请号 202210741388.5

(22) 申请日 2022.06.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115043387 A

(43) 申请公布日 2022.09.13

(73) 专利权人 广东邦普循环科技有限公司  
地址 528137 广东省佛山市三水区乐平镇  
智信大道6号

专利权人 湖南邦普循环科技有限公司

(72) 发明人 余海军 谢英豪 李爱霞 张学梅  
李长东

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有  
限公司 44205

专利代理师 吴静均

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 105655584 A, 2016.06.08

CN 106207164 A, 2016.12.07

CN 108996484 A, 2018.12.14

JP 2006056754 A, 2006.03.02

JP 2018032567 A, 2018.03.01

KR 20160080243 A, 2016.07.07

WO 2013038516 A1, 2013.03.21

WO 2022111186 A1, 2022.06.02

审查员 勾雪

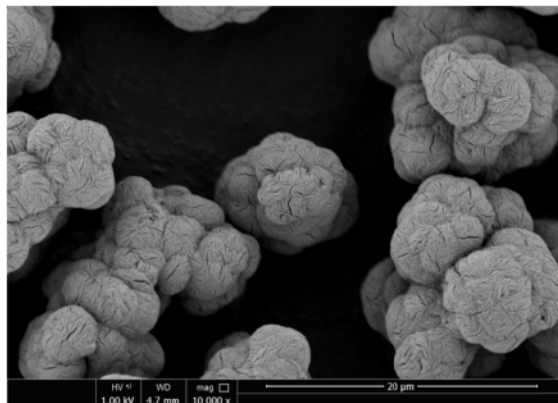
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

磷酸锰铁铵的制备方法、磷酸锰铁锂及其应  
用

(57) 摘要

本发明公开了一种磷酸锰铁铵的制备方法、磷酸锰铁锂及其应用,分别将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液与有机溶液混合,得到金属盐混合液和磷酸盐混合液,向底液中并流加入金属盐混合液、磷酸盐混合液和第一氨水进行反应,固液分离得到磷酸锰铁铵。本发明通过亚铁源、锰源混合金属盐溶液,与磷源在有机相中进行共沉淀反应,合成制备了大颗粒高压实密度的磷酸锰铁铵,磷酸锰铁铵与锂源、碳源混合后,可烧结制备得到磷酸锰铁锂正极材料。



1. 一种磷酸锰铁铵的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:分别将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液与有机溶液混合,得到金属盐混合液和磷酸盐混合液;所述金属混合盐溶液为锰盐与亚铁盐的混合溶液,所述有机溶液由表面活性剂溶于有机溶剂得到;

S2:在惰性气氛下,向底液中并流加入所述金属盐混合液、磷酸盐混合液和第一氨水进行反应,待反应物料达到目标粒径,固液分离得到所述磷酸锰铁铵;所述底液为所述磷酸盐混合液与第二氨水的混合溶液;所述底液的pH为8-9;控制所述反应中反应物料的pH为8-9。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述金属混合盐溶液中铁和锰元素的摩尔比为(0.25-9):1。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述磷酸二氢铵溶液的浓度为0.5-1.0mol/L;所述磷酸盐混合液中所述磷酸二氢铵溶液与有机溶液的体积比为(1-5):100。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述表面活性剂与有机溶剂的配比为(2-8)g:100ml。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述表面活性剂为CTAB、DBS、SDBS或PEG-400中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述有机溶剂由环己烷和正丁醇按体积比(8-9):(1-2)混合制得。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述反应物料的目标粒径为5-15 $\mu\text{m}$ 。

## 磷酸锰铁铵的制备方法、磷酸锰铁锂及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂电池正极材料技术领域,具体涉及一种磷酸锰铁铵的制备方法、磷酸锰铁锂及其应用。

### 背景技术

[0002] 磷酸铁锂电池相对于三元电池具备更高的安全性和更低的成本优势,其具备热稳定性好、循环寿命长、环境友好,原料来源丰富等优势,是目前最具应用潜力的动力锂离子电池正极材料,正获得更多汽车厂商的青睐,市场占有率不断提升。磷酸铁锂具有较为规则的橄榄石型结构,使得磷酸铁锂获得放电容量大、价格低廉、无毒性且不易对环境造成污染的优点,因此近年来对于磷酸铁锂的研究一直为热门研究。

[0003] 虽然磷酸铁锂具有较多的优点,但由于其结构的限制,在应用于电池中时,磷酸铁锂存在电子导电率较低,锂离子扩散系数较小,材料压实密度较低的缺点,极大地限制了磷酸铁锂的应用。为了拓宽磷酸铁锂的应用,目前采用在磷酸铁锂中引入锰系化合物,形成磷酸锰铁锂固溶体,由于锰系化合物具有较高的电化学反应电压和较佳的电解质相容性,使得磷酸锰铁锂固溶体获得较佳的电容量以及循环效果。

[0004] 目前磷酸锰铁锂的合成方法有很多,基本类似磷酸铁锂的合成。有纯固相法,包括直接使用磷源、铁源、锰源、锂源等原料烧结得到磷酸锰铁锂,也有先合成磷酸锰作为锰源和部分磷源,再将磷酸锰、铁源、锂源混合,烧结得到磷酸亚锰铁锂。其缺点在于不能实现锰、铁在原子层面的均匀混合,制备出来的磷酸锰铁锂的充电恒压段和倍率放电性能较差;而且三价锰在溶液中易发生歧化反应,生成二价锰和四价锰,产品的纯度不高。也有通过水热法制备磷酸锰铁锂,但因锂使用量是理论值的3倍,成本高。同时由于设备是高温高压设备,设备投资高,总体成本比固相法高很多。

[0005] 另一方面,相关技术中,磷酸锰铁锂的压实密度通常在 $2.1-2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、比容量在 $135-150\text{mAh}/\text{g}$ 之间,这对于急需要提升能量密度的动力电池厂商而言并不能满足要求。

### 发明内容

[0006] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种磷酸锰铁铵的制备方法、磷酸锰铁锂及其应用。

[0007] 根据本发明的一个方面,提出了一种磷酸锰铁铵的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S1:分别将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液与有机溶液混合,得到金属盐混合液和磷酸盐混合液;所述金属混合盐溶液为锰盐与亚铁盐的混合溶液,所述有机溶液由表面活性剂溶于有机溶剂得到;

[0009] S2:在惰性气氛下,向底液中并流加入所述金属盐混合液、磷酸盐混合液和第一氨水进行反应,待反应物料达到目标粒径,固液分离得到所述磷酸锰铁铵;所述底液为所述磷酸盐混合液与第二氨水的混合溶液。

[0010] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述亚铁盐为硫酸亚铁或氯化亚铁中的

至少一种。

[0011] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述锰盐为硫酸锰或氯化锰中的至少一种。

[0012] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述金属混合盐溶液中铁和锰元素的摩尔比为(0.25-9):1;所述金属混合盐溶液中金属离子总浓度为0.5-1.0mol/L;所述金属盐混合液中所述金属混合盐溶液与有机溶液的体积比为(1-5):100。

[0013] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述磷酸二氢铵溶液的浓度为0.5-1.0mol/L;所述磷酸盐混合液中所述磷酸二氢铵溶液与有机溶液的体积比为(1-5):100。

[0014] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述表面活性剂与有机溶剂的配比为(2-8)g:100ml。

[0015] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述表面活性剂为CTAB、DBS、SDBS或PEG-400中的至少一种。

[0016] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述有机溶剂由环己烷和正丁醇按体积比(8-9):(1-2)混合制得。

[0017] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述底液的pH为8-9;控制所述反应中反应物料的pH为8-9。

[0018] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述第一氨水的浓度为8.0-12.0mol/L。

[0019] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述反应在200-350r/min的搅拌转速下进行。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,控制所述反应的温度为20-40℃。

[0021] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述反应物料的目标粒径为5-15 $\mu$ m。

[0022] 本发明还提供一种磷酸锰铁锂,采用所述的制备方法制得的所述磷酸锰铁铵与锂源、碳源煅烧制得。

[0023] 在本发明的一些实施方式中,所述磷酸锰铁铵预先粉碎成粒径为2-5 $\mu$ m的粉料。

[0024] 在本发明的一些实施方式中,所述磷酸锰铁铵、锂源、碳源的摩尔比为(Fe+Mn):Li:碳源=1:(1.0-1.2):(0.3-0.5)。

[0025] 在本发明的一些实施方式中,所述碳源为葡萄糖或蔗糖中的一种或两种。

[0026] 在本发明的一些实施方式中,所述锂源为碳酸锂或氢氧化锂中的一种或两种。

[0027] 在本发明的一些实施方式中,所述煅烧前,还包括:将所述磷酸锰铁铵、锂源、碳源分散于水中,再进行喷雾干燥。

[0028] 在本发明的一些实施方式中,所述水的用量为所述磷酸锰铁铵、锂源、碳源总质量的20-35%。

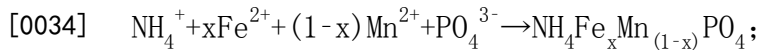
[0029] 在本发明的一些实施方式中,所述煅烧的过程为:在惰性气体的保护下、600-850℃煅烧6-20h。

[0030] 本发明还提供所述的磷酸锰铁锂在制备锂离子电池中的应用。

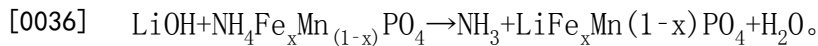
[0031] 根据本发明的一种优选的实施方式,至少具有以下有益效果:

[0032] 1、本发明通过亚铁源、锰源混合金属盐溶液,与磷源在有机相中进行共沉淀反应,合成制备了大颗粒高压实密度的磷酸锰铁铵;磷酸锰铁铵与锂源、碳源混合后,可烧结制备得到磷酸锰铁锂正极材料成品。其反应方程式如下:

[0033] 共沉淀反应:



[0035] 煅烧反应:



[0037] 2、本发明在制备前驱体磷酸锰铁铵时,一方面,利用磷酸锰铁铵更难溶于有机相的特点,使溶液迅速达到过饱和,快速形成晶核;另一方面,控制反应pH并以磷酸盐作为底液,提供足够的磷酸根离子,在晶核生长时,能够在表面活性剂的诱导下缓慢生长,形成致密的颗粒结构,且随着物料的加入,颗粒逐渐长大,形成大颗粒形貌。随着颗粒的缓慢生长,颗粒粒度越大,生长越致密,使后期烧结制备的正极材料能够很好的继承前驱体的形貌特性,进而提高正极材料的压实密度。

[0038] 3、采用磷酸锰铁铵作为前驱体,其中的铁为二价铁,在烧结时无需进一步还原,减少了碳源的使用量,且其中的铵根以氨气的形式释放出来,利于正极材料多孔道结构的形成,多孔道结构利于正极材料与电解液的浸润,提高锂离子的脱嵌效率。

## 附图说明

[0039] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明,其中:

[0040] 图1为本发明实施例1制备的磷酸锰铁铵SEM图;

[0041] 图2为本发明实施例1制备的磷酸锰铁锂SEM图。

## 具体实施方式

[0042] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例制备了一种磷酸锰铁锂,具体过程为:

[0045] 一种大颗粒高致密度磷酸锰铁锂及其前驱体的制备方法,包括如下步骤:

[0046] 步骤1,按照铁锰元素摩尔比为1:1,配制金属离子总浓度为1.0mol/L的氯化锰与氯化亚铁的金属混合盐溶液;

[0047] 步骤2,配制浓度为1.0mol/L的磷酸二氢铵溶液;

[0048] 步骤3,按照环己烷和正丁醇体积比8:1配制有机溶剂;

[0049] 步骤4,按照表面活性剂与有机溶剂的比例为5g:100ml,将表面活性剂溶于有机溶剂,得到有机溶液,表面活性剂为CTAB;

[0050] 步骤5,按照体积比5mL:100mL,分别将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液与有机溶液混合,得到金属盐混合液、磷酸盐混合液;

[0051] 步骤6,向磷酸盐混合液中加入浓度为12.0mol/L的氨水,调节pH为9,得到底液;

[0052] 步骤7,在氮气氛围下,将金属盐混合液、磷酸盐混合液、浓度为12.0mol/L的氨水并流加入到含有底液的反应釜内,控制反应釜内温度为20℃、pH为8.5、搅拌转速350r/min;

[0053] 步骤8,当检测到釜内物料D50达到15μm时,停止进料,并进行固液分离;然后,先用

去离子水洗涤,再用无水乙醇洗涤,得到磷酸锰铁铵;

[0054] 步骤9,将磷酸锰铁铵粉碎成粒径为2-5 $\mu\text{m}$ 的粉料;

[0055] 步骤10,按照摩尔比(Fe+Mn):Li:碳源=1:1.1:0.3,将粉碎后的磷酸锰铁铵与氢氧化锂、葡萄糖混合后,并加入磷酸锰铁铵、氢氧化锂和葡萄糖总质量35%的去离子水,混合均匀后进行喷雾干燥;

[0056] 步骤11,在惰性气体的保护下,将喷雾干燥所得固体在850 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧14h,自然冷却至室温,得到磷酸锰铁锂正极材料成品。

[0057] 图1为本实施例制备的磷酸锰铁铵SEM图,从图中可见前驱体颗粒的结构是非常致密的。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例制备了一种磷酸锰铁锂,具体过程为:

[0060] 一种大颗粒高致密度磷酸锰铁锂及其前驱体的制备方法,包括如下步骤:

[0061] 步骤1,按照铁锰元素摩尔比为1:1,配制金属离子总浓度为0.5mol/L的硫酸锰与硫酸亚铁的金属混合盐溶液;

[0062] 步骤2,配制浓度为0.5mol/L的磷酸二氢铵溶液;

[0063] 步骤3,按照环己烷和正丁醇体积比8:1配制有机溶剂;

[0064] 步骤4,按照表面活性剂与有机溶液的比例为2g:100ml,将表面活性剂溶于有机溶剂,得到有机溶液,表面活性剂为SDBS;

[0065] 步骤5,按照体积比1mL:100mL,分别将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液与有机溶液混合,得到金属盐混合液、磷酸盐混合液;

[0066] 步骤6,向磷酸盐混合液中加入浓度为8.0mol/L的氨水,调节pH为8.5,得到底液;

[0067] 步骤7,在氮气氛围下,将金属盐混合液、磷酸盐混合液、浓度为8.0mol/L的氨水并流加入到含有底液的反应釜内,控制反应釜内温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 、pH为8.0、搅拌转速200r/min;

[0068] 步骤8,当检测到釜内物料D50达到5 $\mu\text{m}$ 时,停止进料,并进行固液分离;然后,先用去离子水洗涤,再用无水乙醇洗涤,得到磷酸锰铁铵;

[0069] 步骤9,将磷酸锰铁铵粉碎成粒径为2-5 $\mu\text{m}$ 的粉料;

[0070] 步骤10,按照摩尔比(Fe+Mn):Li:碳源=1:1.0:0.3,将粉碎后的磷酸锰铁铵与碳酸锂、蔗糖混合后,并加入磷酸锰铁铵、碳酸锂和蔗糖总质量20%的去离子水,混合均匀后进行喷雾干燥;

[0071] 步骤11,在惰性气体的保护下,将喷雾干燥所得固体在600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧20h,自然冷却至室温,得到磷酸锰铁锂正极材料成品。

[0072] 实施例3

[0073] 本实施例制备了一种磷酸锰铁锂,具体过程为:

[0074] 一种大颗粒高致密度磷酸锰铁锂及其前驱体的制备方法,包括如下步骤:

[0075] 步骤1,按照铁锰元素摩尔比为1:1,配制金属离子总浓度为0.8mol/L的氯化锰与氯化亚铁的金属混合盐溶液;

[0076] 步骤2,配制浓度为0.8mol/L的磷酸二氢铵溶液;

[0077] 步骤3,按照环己烷和正丁醇体积比8:1配制有机溶剂;

[0078] 步骤4,按照表面活性剂与有机溶剂的比例为5g:100ml,将表面活性剂溶于有机溶

剂,得到有机溶液,表面活性剂为PEG-400;

[0079] 步骤5,按照体积比2.5mL:100mL,分别将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液与有机溶液混合,得到金属盐混合液、磷酸盐混合液;

[0080] 步骤6,向磷酸盐混合液中加入浓度为10.0mol/L的氨水,调节pH为8.0,得到底液;

[0081] 步骤7,在氮气氛围下,将金属盐混合液、磷酸盐混合液、浓度为10.0mol/L的氨水并流加入到含有底液的反应釜内,控制反应釜内温度为40℃、pH为8.0、搅拌转速300r/min;

[0082] 步骤8,当检测到釜内物料D50达到10 $\mu$ m时,停止进料,并进行固液分离;然后,先用去离子水洗涤,再用无水乙醇洗涤,得到磷酸锰铁铵;

[0083] 步骤9,将磷酸锰铁铵粉碎成粒径为2-5 $\mu$ m的粉料;

[0084] 步骤10,按照摩尔比(Fe+Mn):Li:碳源=1:1.1:0.4,将粉碎后的磷酸锰铁铵与氢氧化锂、葡萄糖混合后,并加入磷酸锰铁铵、氢氧化锂和葡萄糖总质量25%的去离子水,混合均匀后进行喷雾干燥;

[0085] 步骤11,在惰性气体的保护下,将喷雾干燥所得固体在750℃煅烧16h,自然冷却至室温,得到磷酸锰铁锂正极材料成品。

[0086] 对比例1

[0087] 本对比例制备了一种磷酸锰铁锂,与实施例1的区别在于,不加入有机溶液,具体过程为:

[0088] 步骤1,按照铁锰元素摩尔比为1:1,配制金属离子总浓度为0.05mol/L的氯化锰与氯化亚铁的金属混合盐溶液;

[0089] 步骤2,配制浓度为0.05mol/L的磷酸二氢铵溶液;

[0090] 步骤3,配制浓度为12.0mol/L的氨水;

[0091] 步骤4,向磷酸二氢铵溶液中加入浓度为12.0mol/L的氨水,调节pH为9,得到底液;

[0092] 步骤5,在氮气氛围下,将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液、浓度为12.0mol/L的氨水并流加入到含有底液的反应釜内,控制反应釜内温度为20℃、pH为8.5、搅拌转速350r/min;

[0093] 步骤6,当检测到釜内物料D50达到15 $\mu$ m时,停止进料,并进行固液分离;然后,先用去离子水洗涤,再用无水乙醇洗涤,得到磷酸锰铁铵;

[0094] 步骤7,将磷酸锰铁铵粉碎成粒径为2-5 $\mu$ m的粉料;

[0095] 步骤8,按照摩尔比(Fe+Mn):Li:碳源=1:1.1:0.3,将粉碎后的磷酸锰铁铵与氢氧化锂、葡萄糖混合后,并加入磷酸锰铁铵、氢氧化锂和葡萄糖总质量35%的去离子水,混合均匀后进行喷雾干燥;

[0096] 步骤9,在惰性气体的保护下、将喷雾干燥所得固体850℃煅烧14h,自然冷却至室温,得到磷酸锰铁锂正极材料成品。

[0097] 对比例2

[0098] 本实施例制备了一种磷酸锰铁锂,与实施例2的区别在于,不加入有机溶液,具体过程为:

[0099] 步骤1,按照铁锰元素摩尔比为1:1,配制金属离子总浓度为0.005mol/L的硫酸锰与硫酸亚铁的金属混合盐溶液;

[0100] 步骤2,配制浓度为0.005mol/L的磷酸二氢铵溶液;

- [0101] 步骤3,配制浓度为8.0mol/L的氨水;
- [0102] 步骤4,向磷酸二氢铵溶液中加入浓度为8.0mol/L的氨水,调节pH为8.5,得到底液;
- [0103] 步骤5,在氮气氛围下,将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液、浓度为8.0mol/L的氨水并流加入到含有底液的反应釜内,控制反应釜内温度为30℃、pH为8.0、搅拌转速200r/min;
- [0104] 步骤6,当检测到釜内物料D50达到5 $\mu$ m时,停止进料,并进行固液分离;然后,先用去离子水洗涤,再用无水乙醇洗涤,得到磷酸锰铁铵;
- [0105] 步骤7,将磷酸锰铁铵粉碎成粒径为2-5 $\mu$ m的粉料;
- [0106] 步骤8,按照摩尔比(Fe+Mn):Li:碳源=1:1.0:0.3,将粉碎后的磷酸锰铁铵与碳酸锂、蔗糖混合后,并加入磷酸锰铁铵、碳酸锂和蔗糖总质量20%的去离子水,混合均匀后进行喷雾干燥;
- [0107] 步骤9,在惰性气体的保护下、将喷雾干燥所得固体600℃煅烧20h,自然冷却至室温,得到磷酸锰铁锂正极材料成品。

[0108] 对比例3

[0109] 本实施例制备了一种磷酸锰铁锂,与实施例3的区别在于,不加入有机溶液,具体过程为:

- [0110] 步骤1,按照铁锰元素摩尔比为1:1,配制金属离子总浓度为0.02mol/L的氯化锰与氯化亚铁的金属混合盐溶液;
- [0111] 步骤2,配制浓度为0.02mol/L的磷酸二氢铵溶液;
- [0112] 步骤3,配制浓度为10.0mol/L的氨水;
- [0113] 步骤4,向磷酸二氢铵溶液中加入浓度为10.0mol/L的氨水,调节pH为8.0,得到底液;
- [0114] 步骤5,在氮气氛围下,将金属混合盐溶液、磷酸二氢铵溶液、浓度为10.0mol/L的氨水并流加入到含有底液的反应釜内,控制反应釜内温度为40℃、pH为8.0、搅拌转速300r/min;
- [0115] 步骤6,当检测到釜内物料D50达到10 $\mu$ m时,停止进料,并进行固液分离;然后,先用去离子水洗涤,再用无水乙醇洗涤,得到磷酸锰铁铵;
- [0116] 步骤7,将磷酸锰铁铵粉碎成粒径为2-5 $\mu$ m的粉料;
- [0117] 步骤8,按照摩尔比(Fe+Mn):Li:碳源=1:1.1:0.4,将粉碎后的磷酸锰铁铵与氢氧化锂、葡萄糖混合后,并加入磷酸锰铁铵、氢氧化锂和葡萄糖总质量25%的去离子水,混合均匀后进行喷雾干燥;
- [0118] 步骤9,在惰性气体的保护下、将喷雾干燥所得固体750℃煅烧16h,自然冷却至室温,得到磷酸锰铁锂正极材料成品。

[0119] 表1实施例与对比例的压实密度

[0120]	压实密度g/cm <sup>3</sup>
实施例1	2.68
实施例2	2.66
实施例3	2.66



对比例1	2.14
对比例2	2.13
对比例3	2.16

## [0121] 试验例

[0122] 以实施例和对比例得到的磷酸锰铁锂正极材料,乙炔黑为导电剂,PVDF为粘结剂,按质量比8:1:1进行混合,并加入一定量的有机溶剂NMP,搅拌后涂覆于铝箔上制成正极片,负极采用金属锂片;隔膜为Celgard2400聚丙烯多孔膜;电解液中溶剂为EC、DMC和EMC按质量比1:1:1组成的溶液,溶质为LiPF<sub>6</sub>,LiPF<sub>6</sub>的浓度为1.0mol/L;在手套箱内组装2023型扣式电池。对电池进行充放电循环性能测试,在截止电压2.2~4.3V范围内,测试0.2C、1C放电比容量;测试电化学性能结果如表2所示。

## [0123] 表2

	0.2C 放电容量 mAh/cm <sup>3</sup>	1C 放电容量 mAh/cm <sup>3</sup>	1C 下循环 600 次容量保持率
[0124] 实施例 1	382.56	300.24	95.3%
实施例 2	380.88	300.22	94.9%
实施例 3	381.36	299.28	94.8%
对比例 1	284.83	219.78	83.6%
[0125] 对比例 2	279.88	222.16	86.7%
对比例 3	285.55	222.70	84.3%

[0126] 由表1和表2可见,实施例的压实密度明显高于对比例,达到2.6g/cm<sup>3</sup>以上,由于压实密度的提高,使得放电容量得到提升,造成这一变化的原因在于对比例采用传统水相法制备,所得二次颗粒中的一次颗粒结构较松散,在后续烧结时与碳源混合,碳源碳化时容易隔离一次颗粒,使其难以团聚结晶,导致烧结后颗粒结构疏松,致密度较低。而本发明的制备方法能够形成高致密的颗粒结构,从而提升压实密度。

[0127] 上面结合附图对本发明实施例作了详细说明,但是本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

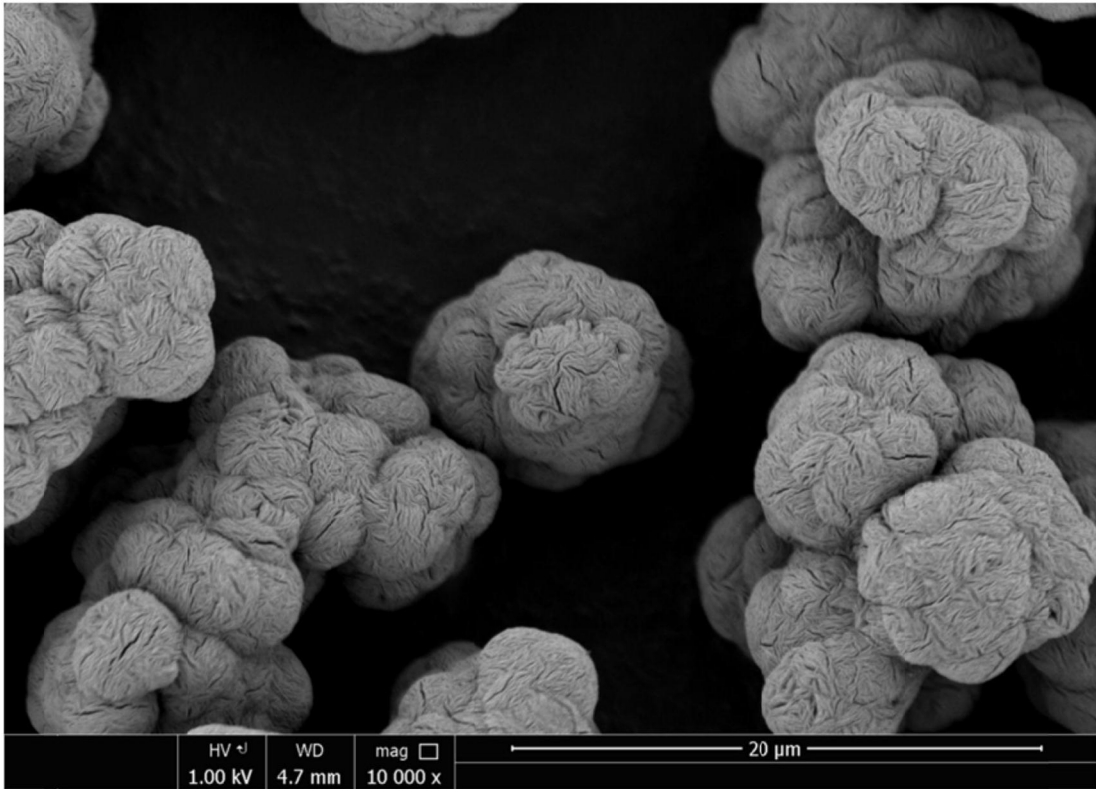


图1

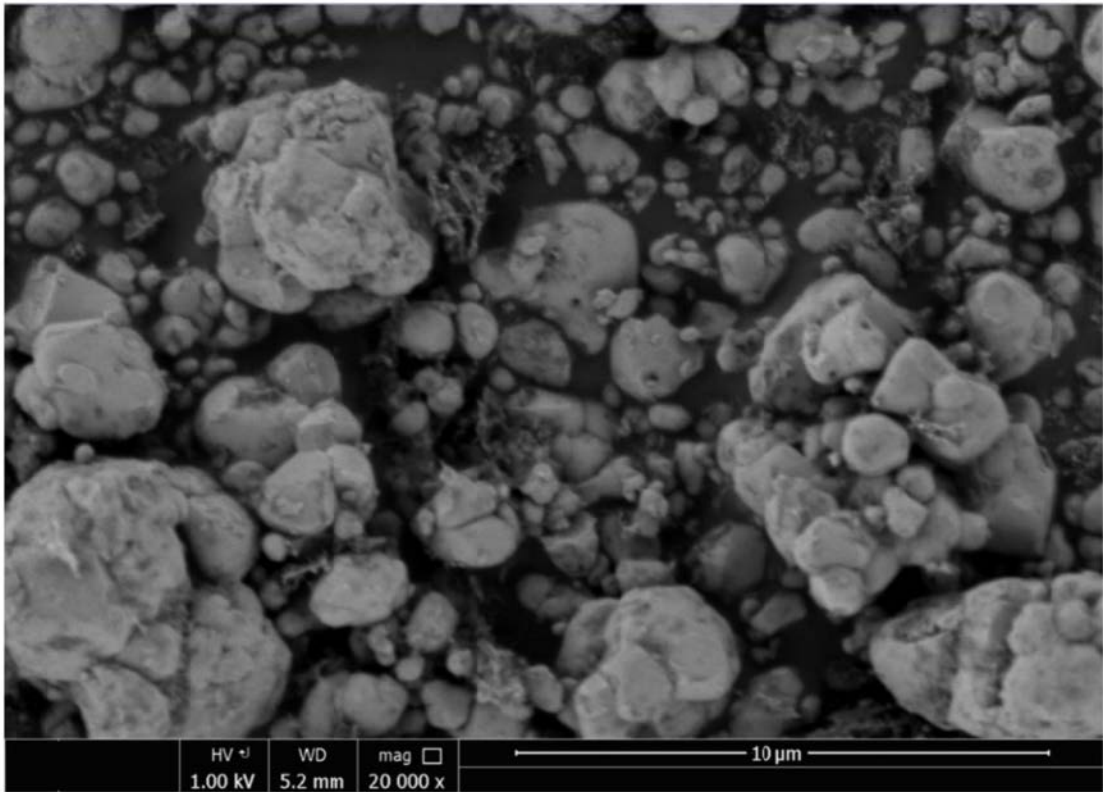


图2