



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118156458 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 07

(21) 申请号 202410256450.0

H01M 4/1397 (2010.01)

(22) 申请日 2024.03.06

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 埃克森新能源研究院(东莞)有限公司

地址 523000 广东省东莞市松山湖园区学府路1号12栋408室

(72) 发明人 邹桂英

(74) 专利代理机构 惠州知依专利代理事务所
(普通合伙) 44694

专利代理师 刘羽

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

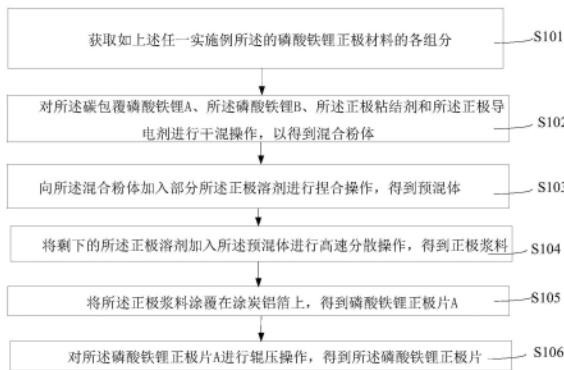
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

磷酸铁锂正极材料、磷酸铁锂正极片及其制备方法、锂离子电池

(57) 摘要

本申请提供一种磷酸铁锂正极材料、磷酸铁锂正极片及其制备方法、锂离子电池。上述的磷酸铁锂正极材料包括磷酸铁锂、正极导电剂、正极粘结剂和正极溶剂,磷酸铁锂包括碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B,碳包覆磷酸铁锂A的粒径为100nm-300nm,碳包覆磷酸铁锂B的粒径为 $D_{10}>0.3\mu\text{m}$, D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ - $1.5\mu\text{m}$, $D_{90}<15\mu\text{m}$ 。该磷酸铁锂正极材料,通过碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B的复合使用,在不降低磷酸铁锂正极片的压实密度的情况下,还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上,且缩短锂离子扩散距离,有效提升锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。



1. 一种磷酸铁锂正极材料, 包括磷酸铁锂、正极导电剂、正极粘结剂和正极溶剂, 其特征在于,

所述磷酸铁锂包括碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B, 所述碳包覆磷酸铁锂A的粒径为100nm-300nm, 所述碳包覆磷酸铁锂B的粒径为 $D_{10} > 0.3\mu\text{m}$, D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}-1.5\mu\text{m}$, $D_{90} < 15\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料, 其特征在于, 所述碳包覆磷酸铁锂A先经水热法后, 再经过碳包覆处理得到。

3. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料, 其特征在于, 所述碳包覆磷酸铁锂A占所述磷酸铁锂总质量的10%-50%。

4. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料, 其特征在于, 所述碳包覆磷酸铁锂B占所述磷酸铁锂总质量的50%-90%。

5. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料, 其特征在于, 所述磷酸铁锂占所述磷酸铁锂正极材料总质量的93%-97%。

6. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料, 其特征在于, 所述正极导电剂占所述磷酸铁锂正极材料总质量的1.5%-4%。

7. 根据权利要求1所述的磷酸铁锂正极材料, 其特征在于, 所述正极溶剂为氮-甲基吡咯烷酮。

8. 一种磷酸铁锂正极片的制备方法, 其特征在于, 所述磷酸铁锂正极片的制备方法包括如下步骤:

获取如权利要求1~7中所述的磷酸铁锂正极材料的各组分;

对所述碳包覆磷酸铁锂A、所述碳包覆磷酸铁锂B、所述正极粘结剂和所述正极导电剂进行干混操作, 以得到混合粉体;

向所述混合粉体加入部分所述正极溶剂进行捏合操作, 得到预混体;

将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体进行高速分散操作, 得到正极浆料;

将所述正极浆料涂覆在涂炭铝箔上, 得到磷酸铁锂正极片A;

对所述磷酸铁锂正极片A进行辊压操作, 得到所述磷酸铁锂正极片。

9. 一种磷酸铁锂正极片, 其特征在于, 采用权利要求8所述的磷酸铁锂正极片的制备方法制备得到。

10. 一种锂离子电池, 包括负极片、隔膜和电解液, 其特征在于, 所述锂离子电池还包括如权利要求9所述的磷酸铁锂正极片。

磷酸铁锂正极材料、磷酸铁锂正极片及其制备方法、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别是涉及一种磷酸铁锂正极材料、磷酸铁锂正极片及其制备方法、锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池的正极材料有很多种,主要有钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、三元材料、磷酸铁锂等。其中,由于磷酸铁锂晶格稳定性好,锂离子的嵌入和脱出对晶格的影响不大,具有良好的可逆性,且不含任何对人体有害的重金属元素,安全性能高、且来源更广泛、价格更低廉。因此,磷酸铁锂被广泛应用在锂离子电池的正极材料中。

[0003] 目前,大部分磷酸铁锂正极材料是通过磷酸铁前驱体、有机碳及其它添加剂混合砂磨后、再经喷雾干燥、烧结、气流粉碎,得到碳包覆磷酸铁锂材料。然而,由于磷酸铁锂橄榄石的晶体结构,从而使得其电子电导率低、离子扩散率较差,进而影响其动力学性能。尤其在充放电过程中,磷酸铁锂电池极化较大,倍率性能较差,进而影响磷酸铁锂电池的循环性能,目前大部分磷酸铁锂电池的循环寿命 <6000 圈,充放电倍率越大,寿命越短。

[0004] 在实际应用中,通常一次颗粒较大的磷酸铁锂在制作成极片后,其压实密度相对于单纯使用较小一次颗粒的磷酸铁锂要大。但是,由于磷酸铁锂的一次颗粒颗粒较大,制作成电池后容易造成其电化学极化现象较严重,从而影响电池的动力学性能。虽然目前传统的做法可通过减小一次颗粒粒径来提升磷酸铁锂电池的电化学性能,但是会造成极片的压实密度降低,从而影响磷酸铁锂电池的能量密度。

[0005] 此外,由于磷酸铁锂本身的特性,使得其低温性能及倍率性能相比其他正极材料来说较差,从而导致磷酸铁锂电池的应用领域受限。因此,亟需研发出一种新型的磷酸铁锂正极材料,以更好地拓宽磷酸铁锂正极材料的应用领域。

发明内容

[0006] 本发明的目的是克服现有技术中的不足之处,提供一种循环寿命较高、且提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域的磷酸铁锂正极材料、磷酸铁锂正极片及其制备方法、锂离子电池。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0008] 一种磷酸铁锂正极材料,包括磷酸铁锂、正极导电剂、正极粘结剂和正极溶剂,

[0009] 所述磷酸铁锂包括碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B,所述碳包覆磷酸铁锂A的粒径为 $100\text{nm}-300\text{nm}$,所述碳包覆磷酸铁锂B的粒径为 $D_{10}>0.3\mu\text{m}$, D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}-1.5\mu\text{m}$, $D_{90}<15\mu\text{m}$ 。

[0010] 在其中一个实施例中,所述碳包覆磷酸铁锂A先经水热法后,再经过碳包覆处理得到。

[0011] 在其中一个实施例中,所述碳包覆磷酸铁锂A占所述磷酸铁锂总质量的 $10\%-$

50%。

[0012] 在其中一个实施例中,所述碳包覆磷酸铁锂B占所述磷酸铁锂总质量的50%-90%。

[0013] 在其中一个实施例中,所述磷酸铁锂占所述磷酸铁锂正极材料总质量的93%-97%。

[0014] 在其中一个实施例中,所述正极导电剂占所述磷酸铁锂正极材料总质量的1.5%-4%。

[0015] 在其中一个实施例中,所述正极溶剂为氮-甲基吡咯烷酮。

[0016] 一种磷酸铁锂正极片的制备方法,所述磷酸铁锂正极片的制备方法包括如下步骤:

[0017] 获取如上述任一实施例所述的磷酸铁锂正极材料的各组分;

[0018] 对所述碳包覆磷酸铁锂A、所述碳包覆磷酸铁锂B、所述正极粘结剂和所述正极导电剂进行干混操作,以得到混合粉体;

[0019] 向所述混合粉体加入部分所述正极溶剂进行捏合操作,得到预混体;

[0020] 将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体进行高速分散操作,得到正极浆料;

[0021] 将所述正极浆料涂覆在涂炭铝箔上,得到磷酸铁锂正极片A;

[0022] 对所述磷酸铁锂正极片A进行辊压操作,得到所述磷酸铁锂正极片。

[0023] 一种磷酸铁锂正极片,采用上述任一实施例所述的磷酸铁锂正极片的制备方法制备得到。

[0024] 一种锂离子电池,包括负极片、隔膜和电解液,所述锂离子电池还包括如上述任一实施例所述的磷酸铁锂正极片。

[0025] 与现有技术相比,本发明至少具有以下优点:

[0026] 1、相对传统单纯使用大颗粒磷酸铁锂或小颗粒的磷酸铁锂而言,本发明通过将碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B进行复合使用,使得小颗粒碳包覆磷酸铁锂A可以填充在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以形成紧密堆积的结构,从而不会降低磷酸铁锂正极片的压实密度,进而保证了锂离子电池具有较高的能量密度,还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,从而减少了锂离子电池的电化学阻抗,进而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上。

[0027] 2、此外,由于碳包覆磷酸铁锂A的颗粒粒径相对碳包覆磷酸铁锂B的颗粒粒径较小,两者混合使用,增加小粒径颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能够缩短充放电过程中锂离子在颗粒内部的扩散距离,有效提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0029] 图1为本发明一实施例的碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B的SEM电镜图;

[0030] 图2为本发明一实施例的磷酸铁锂正极片的制备方法的流程图;

[0031] 图3为本发明实施例1~3与对比例1和对比例3的的循环曲线比对图。

具体实施例

[0032] 为了便于理解本发明,下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明的较佳实施例。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容理解的更加透彻全面。

[0033] 需要说明的是,当元件被称为“固定于”另一个元件,它可以直接在另一个元件上或者也可以存在居中的元件。当一个元件被认为是“连接”另一个元件,它可以是直接连接到另一个元件或者可能同时存在居中元件。本文所使用的术语“垂直的”、“水平的”、“左”、“右”以及类似的表述只是为了说明的目的,并不表示是唯一的实施例。

[0034] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于抑制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0035] 本申请提供一种磷酸铁锂正极材料,包括磷酸铁锂、正极导电剂、正极粘结剂和正极溶剂,所述磷酸铁锂包括碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B,所述碳包覆磷酸铁锂A的粒径为100nm-300nm,所述碳包覆磷酸铁锂B的粒径为 $D_{10}>0.3\mu\text{m}$, D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}-1.5\mu\text{m}$, $D_{90}<15\mu\text{m}$ 。

[0036] 上述的磷酸铁锂正极材料,通过将碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B进行复合使用,使得小颗粒碳包覆磷酸铁锂A可以填充在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以形成紧密堆积的结构,从而不会降低磷酸铁锂正极片的压实密度,进而保证了锂离子电池具有较高的能量密度,还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,从而减少了锂离子电池的电化学阻抗,进而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上。此外,由于碳包覆磷酸铁锂A的颗粒粒径相对碳包覆磷酸铁锂B的颗粒粒径较小,两者混合使用,增加小粒径颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能够缩短充放电过程中锂离子在颗粒内部的扩散距离,有效提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0037] 为更好地理解本申请的技术方案和有益效果,以下结合具体实施例对本申请做进一步地详细说明:

[0038] 一实施例的磷酸铁锂正极材料,包括磷酸铁锂、正极导电剂、正极粘结剂和正极溶剂,所述磷酸铁锂包括碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B,所述碳包覆磷酸铁锂A的粒径为100nm-300nm,所述碳包覆磷酸铁锂B的粒径为 $D_{10}>0.3\mu\text{m}$, D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}-1.5\mu\text{m}$, $D_{90}<15\mu\text{m}$ 。

[0039] 需要说明的是,若碳包覆磷酸铁锂A的粒径小于100nm时,则磷酸铁锂A的体表面积增大,从而增加了正极浆料分散的难度,进而造成正极浆料容易出现分散效果较差的现象,进而影响电池的电性能。此外,磷酸铁锂A的粒径过小还会恶化电池高温和存储性能,从而降低了电池的循环性能;若碳包覆磷酸铁锂A的粒径大于300nm时,则达不到缩短锂离子扩

散距离及降低充放电过程中极化的目的。因此,在本申请中,通过控制碳包覆磷酸铁锂A在100nm-300nm时,在确保碳包覆磷酸铁锂A的体表面积相对适宜的情况下,还缩短锂离子扩散距离,还有效地降低充放电过程中极化的现象,从而提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能。

[0040] 还需要说明的是,碳包覆磷酸铁锂B粒度D10、D50、D90为目前市场普遍控制范围,若碳包覆磷酸铁锂B的粒度太大或太小,都会对电池的压实密度和电性能产生影响。因此,经申请人研究发现,当碳包覆磷酸铁锂A的粒径为100nm-300nm与碳包覆磷酸铁锂B的粒径为 $D10 > 0.3\mu\text{m}$, $D50$ 为 $0.5\mu\text{m}-1.5\mu\text{m}$, $D90 < 15\mu\text{m}$ 进行复配使用时,使得小颗粒碳包覆磷酸铁锂A可以填充在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以形成紧密堆积的结构,如图3所示,从而不会降低磷酸铁锂正极片的压实密度,进而保证了锂离子电池具有较高的能量密度,还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,从而减少了锂离子电池的电化学阻抗,进而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上。

[0041] 值得一提的是,由于碳包覆磷酸铁锂B的粒径为 $D10 > 0.3\mu\text{m}$, $D50$ 为 $0.5\mu\text{m}-1.5\mu\text{m}$, $D90 < 15\mu\text{m}$ 时,以确保碳包覆磷酸铁锂B能堆积形成较多的孔隙间,以确保碳包覆磷酸铁锂A能很好地填充在碳包覆磷酸铁锂B的孔隙间内,详情请参阅图1所示。

[0042] 进一步地,由于碳包覆磷酸铁锂A的颗粒粒径相对碳包覆磷酸铁锂B的颗粒粒径较小,两者混合使用,增加小粒径颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能够缩短充放电过程中锂离子在颗粒内部的扩散距离,有效提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0043] 在其中一个实施例中,所述碳包覆磷酸铁锂A先经水热法后,再经过碳包覆处理得到。可以理解的,由于碳包覆磷酸铁锂A首先经水热法制备得到磷酸铁锂A的内核,使水热法制备得到磷酸铁锂A内核的粒径物相均匀、即磷酸铁锂A内核的晶格缺陷较少,且磷酸铁锂A内核的粒径小,然后再经过碳包覆处理,以提高磷酸铁锂A内核的导电性能,尤其配合着由固相烧结得到碳包覆磷酸铁锂B的使用,即由固相烧结得到碳包覆磷酸铁锂B能堆积形成较多的孔隙间,能为碳包覆磷酸铁锂A提供填充空位,以确保碳包覆磷酸铁锂A能很好地填充在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B的孔隙间内形成紧密堆积的结构,这样,在不降低磷酸铁锂正极片的压实密度的情况下,还缩短了锂离子扩散距离,从而提高了锂离子电池的循环寿命、倍率性能及低温性能。

[0044] 在其中一个实施例中,所述碳包覆磷酸铁锂A占所述磷酸铁锂总质量的10%-50%。可以理解,若碳包覆磷酸铁锂A占所述磷酸铁锂总质量小于10%时,因碳包覆磷酸铁锂A的加入量较小,无法明显的提高小颗粒的数量,从而无法较好地改善电池循环性能;若碳包覆磷酸铁锂A占所述磷酸铁锂总质量大于50%,会增加正极浆料分散的难度和成本,从而造成正极浆料分散效果不好,对于电池电性能及一致性会有很大的影响,同时,碳包覆磷酸铁锂A的量太多,会降低极片的压实密度,从而减小锂离子电池的能量密度。经本申请人研究发现,当碳包覆磷酸铁锂A占所述磷酸铁锂总质量的10%-50%时,能很好地确保在不降低磷酸铁锂正极片的压实密度的情况下,还缩短了锂离子扩散距离,从而提高了锂离子电池的循环寿命、倍率性能及低温性能,尤其配合着碳包覆磷酸铁锂B占所述磷酸铁锂总质量的50%-90%的使用,能起到更好的协同增效的作用,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上。

[0045] 在其中一个实施例中,所述磷酸铁锂占所述磷酸铁锂正极材料总质量的93%-97%,尤其配合着正极导电剂占所述磷酸铁锂正极材料总质量的1.5%-4%、正极粘结剂占磷酸铁锂正极材料总质量的1.5%-3%时,在不降低磷酸铁锂正极片的压实密度的情况下,还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,从而减少了锂离子电池的电化学阻抗,进而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上。

[0046] 在其中一个较优的实施例中,氮-甲基吡咯烷酮的纯度为99.9%,可以理解,由于氮-甲基吡咯烷酮的纯度为99.9%时,水分极少,纯度较高,以确保氮-甲基吡咯烷酮能较好地分散正极粘结剂,有利于小颗粒碳包覆磷酸铁锂A更好地分散在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B的堆积形成的孔隙间中,以确保形成紧密堆积的结构。进一步地,所述氮-甲基吡咯烷酮的浓度大于99.9%,以确保氮-甲基吡咯烷酮中的水分含量小于<200ppm,从而确保氮-甲基吡咯烷酮具有极高的纯度,一方面有效避免引入新的杂质,另一方面有效避免水分的存在会加重小颗粒碳包覆磷酸铁锂A与碳包覆磷酸铁锂B在混合时容易出现团聚严重的现象,有利于小颗粒碳包覆磷酸铁锂A更好地分散在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B的堆积形成的孔隙间中,以确保形成紧密堆积的结构。

[0047] 在其中一个实施例中,所述正极导电剂包括导电炭黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种。

[0048] 在其中一个实施例中,所述正极粘结剂为PVDF。

[0049] 本申请还提供一种磷酸铁锂正极片的制备方法,所述磷酸铁锂正极片的制备方法包括如下步骤:获取如上述任一实施例所述的磷酸铁锂正极材料的各组分;对所述碳包覆磷酸铁锂A、所述碳包覆磷酸铁锂B、所述正极粘结剂和所述正极导电剂进行干混操作,以得到混合粉体;向所述混合粉体加入部分所述正极溶剂进行捏合操作,得到预混体;将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体进行高速分散操作,得到正极浆料;将所述正极浆料涂覆在涂炭铝箔上,得到磷酸铁锂正极片A;对所述磷酸铁锂正极片A进行辊压操作,得到所述磷酸铁锂正极片。

[0050] 上述的磷酸铁锂正极片的制备方法,首先,按照磷酸铁锂正极材料的配方准备好各种原材料(碳包覆磷酸铁锂A、碳包覆磷酸铁锂B、正极导电剂、正极粘结剂和正极溶剂)的用量;接着,对碳包覆磷酸铁锂A、碳包覆磷酸铁锂B、正极粘结剂和正极导电剂进行干混操作,以确保得到分散均匀的混合粉体,有利于后续加入的正极溶剂能较好地分散溶解混合粉体,以快速得到均一且稳定的正极浆料体系,紧接着,向所述混合粉体加入部分所述正极溶剂进行捏合操作,以确保加入部分的正极溶剂能较好地湿润混合粉体的表面,加入部分溶剂进行捏合操作,主要是利用高固含及适宜粘度的正极浆料在捏合过程中剪切力相比低粘度浆料更高,分散效果会更好,同时,高剪切力有利于正极粘结剂PVDF的溶解和分散,以确保制备得到分散效果好的正极浆料,从而确保小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A在捏合操作下能更好地填充在大颗粒碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以确保制备得到紧密堆积的磷酸铁锂结构;接着,将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体进行高速分散操作,使正极浆料在高速运动过程中相互碰撞混合,以确保小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A和大颗粒碳包覆磷酸铁锂B能很好地分散在正极溶剂中,从而确保得到均一稳定的正极浆料,接着,将正极浆料涂覆在涂炭铝箔上,以得到磷酸铁锂正极片A,最后,对磷酸铁锂正极片A进行辊压操作,以制备得到本发明的磷酸铁锂正极片,从而保证了锂离子电池具有较高的能量密度,还提升

了磷酸铁锂正极片的动力学性能,从而减少了锂离子电池的电化学阻抗,进而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上,且提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0051] 请参阅图2,为更好地理解本申请的技术方案和有益效果,以下结合具体实施例对本申请做进一步地详细说明:磷酸铁锂正极片的制备方法包括如下步骤的部分或全部:

[0052] S101、获取如上述任一实施例所述的磷酸铁锂正极材料的各组分。

[0053] 可以理解,按着碳包覆磷酸铁锂A占磷酸铁锂总质量的10%-50%、碳包覆磷酸铁锂B占磷酸铁锂总质量的50%-90%,其中,磷酸铁锂占磷酸铁锂正极材料总质量的93%-97%,正极导电剂占磷酸铁锂正极材料总质量的1.5%-4%,正极粘结剂占磷酸铁锂正极材料总质量的1.5%-3%,余量为正极溶剂进行配料,以备用。

[0054] S102、对所述碳包覆磷酸铁锂A、所述碳包覆磷酸铁锂B、所述正极粘结剂和所述正极导电剂进行干混操作,以得到混合粉体。

[0055] 可以理解,通过将碳包覆磷酸铁锂A、碳包覆磷酸铁锂B、正极粘结剂和正极导电剂进行干混操作,使得碳包覆磷酸铁锂A、碳包覆磷酸铁锂B、正极粘结剂和正极导电剂能进行预均匀,以确保得到分散均匀的混合粉体,从而有利于后续加入的正极溶剂能较好地分散溶解混合粉体,进而快速得到均一且稳定的正极浆料体系。需要说明的是,干混的时候相比一般搅拌和分散的转速较小,干混条件:搅拌转速20rpm,分散转速200rpm,时间20min,以确保加入碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B及导电炭黑等粉体物料能够实现均匀预混合,且确保小颗粒碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B在低转动的条件下能最大程度地保持原有的结构形状。

[0056] S103、向所述混合粉体加入部分所述正极溶剂进行捏合操作,得到预混体。加入部分溶剂进行捏合操作,主要是利用高固含及适宜粘度的正极浆料在捏合过程中剪切力相比低粘度浆料更高,分散效果会更好,同时,高剪切力有利于正极粘结剂PVDF的溶解和分散,以确保制备得到分散效果好的正极浆料,从而确保小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A在捏合操作下能更好地分散在大颗粒碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以确保制备得到紧密堆积的磷酸铁锂结构。

[0057] 在其中一个实施例中,预混体的高固含量为65%~70%,确保在该条件下预混体的粘度适宜,既保证对预混体中粉体的润湿,又保证了预混体在捏合的过程中有足够的剪切力,以保证了捏合的效果。具体地,预混体的高固含量可以为65%、67%、68.5%、70%等,在一个较优的实施例中,预混体的高固含量为68.5%。

[0058] 在其中一个实施例中,向所述混合粉体加入部分所述正极溶剂进行捏合操作时,采用顺反捏合交替进行。可以理解,由于采用顺反捏合交替的方式,以确保碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B能混合更均匀。进一步地,在一个较优的实施例中,捏合操作的条件为搅拌转速20rpm,分散转速500rpm,时间90min。

[0059] S104、将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体进行高速分散操作,得到正极浆料。

[0060] 需要说明的是,因磷酸铁锂本身颗粒比较小,很多都是以团聚体的形式存在,使得普通的搅拌无法将磷酸铁锂的团聚体进行破碎和分散。因此,在本申请中,采用高速分散操作对预混体进行搅拌,使得正极浆料在高速运动过程中相互碰撞混合,以实现磷酸铁锂团聚体破碎及分散,以确保小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A和大颗粒碳包覆磷酸铁锂B能很好地

分散开,从而确保的小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A在高速分散操作下能更均匀地分散在大颗粒碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以确保制备得到均一稳定的正极浆料。

[0061] 经本发明人发现,当在捏合操作结束后立即将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体,以确保小部分的正极溶剂能随着预混体捏合操作结束后的余下的转动惯性更好地进入预混体内,从而确保加入的正极溶剂能与预混体进行较好地预分散,以确保预混体在后续进行高速分散时,能更快速地被打散,同时由于小部分的正极溶剂能进入预混体的内部,使得预混体的内部相对较湿润,从而可以减少预混体与搅拌浆之间的摩擦力,以确保碳包覆磷酸铁锂A和包覆磷酸铁锂B能保持原有的结构形状,进而确保了小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能很好地分散在大颗粒碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以确保制备得到紧密堆积的磷酸铁锂结构,且较好地保证了碳包覆磷酸铁锂A和包覆磷酸铁锂B能保持原有的结构形状,如此,在不会降低磷酸铁锂正极片的压实密度,进而保证了锂离子电池具有较高的能量密度,还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,从而减少了锂离子电池的电化学阻抗,进而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上,且提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0062] 还需要说明的是,当在捏合操作结束后立即将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体,使得生产磷酸铁锂正极片的生产环节更为紧凑,从而提高了生产效率。

[0063] 为了确保加入的正极溶剂能很好地进入预混体内部,在其中一个实施例中,加入剩下的正极溶剂时,在预混体上方的中部,并由预混体的中部向四周以螺旋方式倒入,使得加入的正极溶剂能均匀地分布在预混体的表面,以确保加入的正极溶剂能在预混体的表面形成多个连续的螺旋圈轨迹,从而确保多个连续的螺旋圈轨迹上的正极溶剂能随着预混体捏合操作结束后的余下的转动惯性更好地进入预混体内,以确保加入的正极溶剂能更全面更均匀更快速地渗入预混体的内部,以实现预混体更好地预分散,且由预混体的中部向四周以螺旋方式倒入,以最大程度利用预混体捏合操作结束后的余下的转动惯性,从而确保中部刚倒入的正极溶剂能随着预混体捏合操作结束后的余下的转动惯性更快速地进入预混体的内部,从而节省了静置时间。

[0064] 为了确保正极溶剂能更好地湿润预混体内部,在其中一个实施例中,在捏合操作结束后立即将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体后,并在进行高速分散操作之前,还包括如下步骤:在捏合操作结束后立即将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体后还设置有预设静置时间,如此,使得加入的正极溶剂能更好地在预混体的外表面及内部进行湿润,以确保小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能很好地分散在大颗粒碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以确保后续制备得到紧密堆积的磷酸铁锂结构。值得一提的是,由于大颗粒碳包覆磷酸铁锂B是由固相烧结,使得大颗粒碳包覆磷酸铁锂B能在预设静置时间被充分地湿润,以保证碳包覆磷酸铁锂B与碳包覆磷酸铁锂A的混合均匀。

[0065] 在其中一个实施例中,预设静置时间设置在2min~15min中,以确保正极溶剂能更全面地湿润预混体内部,以制备得到均一稳定的正极浆料,且确保了小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能很好地分散在大颗粒碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间。在一个较优的实施例中,静置时间为3min。

[0066] 在其中一个实施例中,在将剩下的所述正极溶剂加入所述预混体进行高速分散操作时的固含量为65%~67%。在一个较优的实施例中,正极溶剂加入所述预混体进行高速

分散操作时的固含量为65%。

[0067] 在其中一个实施例中,所述高速分散操作的条件:搅拌转速30rpm,分散转速1500rpm,分散时间120min。

[0068] S105、将所述正极浆料涂覆在涂炭铝箔上,得到磷酸铁锂正极片A。

[0069] 可以理解,由于涂炭铝箔上设置有涂炭层,一方面使正极浆料能均匀地涂覆在涂炭铝箔上,以快速在涂炭铝箔上得到均匀正极涂布层,一方面增设的涂炭层具有一定的导电性,可以提高正极涂布层的导电性,以较好地保证了锂离子电池具有较高的能量密度,从而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上,且提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0070] S106、对所述磷酸铁锂正极片A进行辊压操作,得到所述磷酸铁锂正极片,以确保小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能很好地填充压实在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以确保得到紧密堆积的正极涂布层,这样,在不降低磷酸铁锂正极片的压实密度的情况下,还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上,且缩短锂离子扩散距离,有效提升锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0071] 需要说明的是,目前也有一些专利文献如中国专利号CN 117558915 A公开了磷酸铁锂材料及其制备方法、正极极片和二次电池,并具体公开了第一磷酸铁锂颗粒及第二磷酸铁锂颗粒,所述第二磷酸铁锂颗粒的D50b粒径小于所述第一磷酸铁锂颗粒D50a粒径,且所述第二磷酸铁锂颗粒至少位于部分所述间隙中,并具体公开了第一磷酸铁锂颗粒和第二磷酸铁锂颗粒的粒径,但是由于第一磷酸铁锂颗粒和第二磷酸铁锂颗粒需要进行烧结操作,不仅操作繁琐,且烧结的温度较高,导致高温烧结条件下最终制备得到的磷酸铁锂材料的晶格缺陷较多,造成磷酸铁锂材料在长循环过程中容易出现结构塌陷的问题,从而影响其循环寿命、倍率性能及低温性能。为此,市场也出现了湿法混合,如中国专利号CN117199255A公开了一种高固含量磷酸铁锂正极浆料的制备方法,虽然上述的高固含量磷酸铁锂正极浆料能实现对高固含量磷酸铁锂正极浆料较好的湿法混合,但是它需要进行抽真空操作,而在抽真空的过程中它会带走正极溶剂的含量,导致最终高固含量磷酸铁锂正极浆料在辊压后容易出现微裂纹的现象,从而影响磷酸铁锂材料的长循环性能。

[0072] 并且,在实际的应用中,申请人还进一步地发现,当小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A和大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B采用传统的高固含量磷酸铁锂正极浆料的制备方法时,由于在真空的条件下,会导致部入已经进入大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B间隙的小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A容易脱离大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙,而无法确保碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B能形成紧密堆积的结构。因此,在本公开中,申请人对传统的高固含量磷酸铁锂正极浆料的制备方法进行了优化改进,由于采用干混操作-捏合操作-预分散-预设静置-高速分散-辊压操作的生产工艺,确保小颗粒碳包覆磷酸铁锂A能很好地填充在大颗粒碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以形成紧密堆积的结构,且减少了磷酸铁锂正极浆料在辊压后容易出现微裂纹的现象,这样,在不降低磷酸铁锂正极片的压实密度的条件下,以保证了锂离子电池具有较高的能量密度,且还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,从而减少了锂离子电池的电化学阻抗,进而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上,且提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了

磷酸铁锂正极材料的应用领域。进一步地,由于磷酸铁锂正极材料材料取材较广泛,且价格较便宜,从而确保磷酸铁锂正极片的生产成本较低。

[0073] 还需要说明的是,若将正极溶剂一次性地加入碳包覆磷酸铁锂B和碳包覆磷酸铁锂A时,造成绝大部分正极溶剂会包覆在小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A的表面而发生较严重的团聚的现象。而为了解决上述的问题,一些学者试着将正极溶剂分批加入,虽然分批加入的正极溶剂对小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A发生团聚的现象起到一定的改善作用,但是效果并不是理想。经申请人进一步地发现,当小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A采用先经水热法后,再经过碳包覆处理得到的碳包覆磷酸铁锂A时,以确保小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A的晶格缺陷较少,一方面确保了小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A具有较优异的导电性,从而确保增加小粒径颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能够缩短充放电过程中锂离子在颗粒内部的扩散距离;另一方面确保了小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A的吸水性较差,即晶格的间隙较少,确保小颗粒的碳包覆磷酸铁锂A在混合时不容易出现严重的团聚的现象,而多个固相烧结得到碳包覆磷酸铁锂B能堆积形成较多的孔隙间,能为碳包覆磷酸铁锂A提供填充空位,尤其配合着干混操作-捏合操作-预分散-预设静置-高速分散-辊压操作的生产工艺的使用,以确保碳包覆磷酸铁锂A能很好地填充在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B的孔隙间内形成紧密堆积的结构,且在混合过程中小颗粒碳包覆磷酸铁锂A不容易发生团聚的现象。

[0074] 本申请还提供一种磷酸铁锂正极片,采用上述任一实施例所述的磷酸铁锂正极片的制备方法制备得到,以确保得到具有较高能量密度的磷酸铁锂正极片,从而更好地提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能、循环寿命、倍率性能及低温性能。

[0075] 本申请还提供一种锂离子电池,包括负极片、隔膜和电解液,所述锂离子电池还包括如上述任一实施例所述的磷酸铁锂正极片。可以理解,将本发明制备得的磷酸铁锂正极片应用在锂离子电池上,从而可以提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能、循环寿命、倍率性能及低温性能,以更好拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0076] 在其中一个实施例中,负极片的制备方法,负极浆料采用干混-捏合-高速分散工艺制备得到。具体地,在搅拌罐中加入石墨、负极导电剂和CMC粉体进行干混操作,然后再加入一定量的去离子水润湿后进行捏合操作,在捏合操作结束后加入剩下的去离子水进行高速分散,以降低固含量和粘度,待高速分散结束后加入负极粘结剂进行低速搅拌,再进行消泡处理,以形成负极浆料,然后将负极浆料涂布在铝箔板上,最后辊压成负极片,以确保得到的负极片能更好地适应磷酸铁锂正极片,从而确保得到锂离子电池具有更高的循环性能、倍率性能及低温性能,进而很好地拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0077] 进一步地,在一个较优的实施例中,石墨为各项同性焦制备的单颗粒,以确保负极石墨具有低比表的特点,又由于各项同性焦原料制备的石墨反应活性高,动力学性能好,更好地适配磷酸铁锂正极片的应用,这样,有利于锂离子嵌入,且单颗粒石墨制备的极片膨胀小,能减少充放电过程中SEI膜破裂导致的活性锂损失,以降低材料的比表面积,减少电解液与负极表面活性位点的反应,从而减少活性锂损失,从而提升了锂离子电池的循环性能、倍率性能和低温性能。

[0078] 与现有技术相比,本发明至少具有以下优点:

[0079] 1、相对传统单纯使用大颗粒磷酸铁锂或小颗粒的磷酸铁锂而言,本发明通过将碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B进行复合使用,使得小颗粒碳包覆磷酸铁锂A可以填充

在大颗粒的碳包覆磷酸铁锂B堆积形成的孔隙间,以形成紧密堆积的结构,从而不会降低磷酸铁锂正极片的压实密度,进而保证了锂离子电池具有较高的能量密度,还提升了磷酸铁锂正极片的动力学性能,从而减少了锂离子电池的电化学阻抗,进而提高了锂离子电池的循环寿命,使得锂离子电池的循环寿命达到8000次以上。

[0080] 2、此外,由于碳包覆磷酸铁锂A的颗粒粒径相对碳包覆磷酸铁锂B的颗粒粒径较小,两者混合使用,增加小粒径颗粒的碳包覆磷酸铁锂A能够缩短充放电过程中锂离子在颗粒内部的扩散距离,有效提升了锂离子电池的倍率性能及低温性能,进而拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0081] 以下列举一些具体实施例,若提到%,均表示按质量百分比计。需注意的是,下列实施例并没有穷举所有可能的情况,并且下述实施例中所用的材料如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0082] 表1

[0083]

各实施例和对比例的配方表										
项目 物料		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6 至对 比例 8
磷酸铁锂	碳包覆磷酸铁锂 A 占磷酸铁锂的质量	20%	30%	40%	/	100%	20%	20%	20%	配方与实施例 1 一

[0084]

比										样, 只是制备方法不同
碳包覆磷酸铁锂 B 占磷酸铁锂的质量比	80%	70%	60%	100%	/	80%	80%	80%		
磷酸铁锂占磷酸铁锂正极材料的质量比	96.50 %	96.50 %	96.50 %	96.50 %	96.50 %	96.50 %	96.50 %	96.50 %		
碳包覆磷酸铁锂 A 的粒径 (D50)	200nm	300nm	150nm	/	200nm	200nm	200nm	200nm		
碳包覆磷酸铁锂 B 的粒径 (D10)	0.42 μ m	0.42 μ m	0.53 μ m	0.42 μ m	/	0.28 μ m	0.42 μ m	0.42 μ m		
碳包覆磷酸铁锂 B 的粒径	1.0 μ m	1.5 μ m	1.0 μ m	1.0 μ m	/	1.0 μ m	2.0 μ m	1.0 μ m		

[0085]		(D50)								
		碳包覆磷酸铁锂 B 的粒径 (D90)	4.5 μ m	4.5 μ m	8.3 μ m	4.5 μ m	/	4.5 μ m	4.5 μ m	18 μ m
	正 极 导 电 剂	导电炭黑占磷酸铁锂正极材的质量比	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%
		碳纳米管占磷酸铁锂正极材的质量比	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	正 极 粘 结 剂	PVDF 占磷酸铁锂正极材的质量比	2.00%	2.00%	2.00%	2.00%	2.00%	2.00%	2.00%	2.00%
	正 极 溶 剂	氮-甲基吡咯烷酮 (纯度 99.9%)	54%	56.50%	58.70%	54%	54%	54%	54%	54%
[0086]		占磷酸铁锂正极材的质量比								

[0087] 其中, 实施例1~3及对比例1~8中的碳包覆磷酸铁锂A由威旭锂电厂家提供、碳包覆磷酸铁锂B由江苏锂源厂家提供、导电炭黑由上海汇平厂家提供、碳纳米管由江苏天奈厂

家提供、PVDF由上海汇平厂家提供、氮-甲基吡咯烷酮(浓度99.9%)由中润新材厂家提供。

[0088] 实施例1~3、对比例1~5的制备方法:

[0089] S1、先将碳包覆磷酸铁锂A、碳包覆磷酸铁锂B、导电炭黑和PVDF加入搅拌罐,并在公转30rpm,自转100rpm的条件下进行干混30min操作,得到混合粉体,然后向混合粉体加入占粉体重量的43%的氮-甲基吡咯烷酮,并在公转30rpm,自转分散1000rpm的条件下捏合120min,当捏合结束后立即加入剩下的氮-甲基吡咯烷酮静置6min,然后在公转30rpm,自转分散1500rpm的条件下高速分散120min,然后调节粘度形成合格正极浆料,最后将正极浆料涂布在涂炭铝箔上,并经过辊压得到磷酸铁锂正极片。

[0090] S2、负极配比:石墨(石墨为各项同性焦制备的单颗粒)、导电炭黑、CMC增稠剂和SBR粘结剂按质量比为95.8%:1.0%:1.2%:2.0%进行配料,然后向搅拌罐中加入石墨、导电炭黑和CMC增稠剂进行干混操作,接着再加入一定量的去离子水进行捏合操作,在捏合操作结束后加入剩下的去离子水进行高速分散,待高速分散结束后加入SBR粘结剂进行低速搅拌,再进行消泡处理,得到负极浆料,然后将负极浆料涂布在铝箔板上,最后辊压成负极片,以备用。

[0091] S3、锂离子电池制作:将磷酸铁锂正极片、负极片及隔膜组装成电芯,然后将电芯装入铝壳中,经后续工艺制作成方形铝壳电芯。

[0092] 对比例6

[0093] 与实施例1不同在于S1制备方法中将氮-甲基吡咯烷酮一次性加入,其余的不变。

[0094] 对比例7

[0095] 与实施例1不同在于S1制备方法中在捏合结束3min后才将剩下的氮-甲基吡咯烷酮加入,其余的不变。

[0096] 对比例8

[0097] 与实施例1不同在于S1制备方法中在捏合结束后立即加入剩下的氮-甲基吡咯烷酮的方式不同,即对比例8在加入剩下的氮-甲基吡咯烷酮时,氮-甲基吡咯烷酮位于预混体上方的中部,并由预混体的中部向四周以螺旋方式倒入,且静置时间为3min,其余的不变。

[0098] 将上述的实施例1~3和对比例1~8进行循环性能检测、计算0.5C充电横流比,得到表2的数据:

[0099] 循环性能的测试条件:在 $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的条件下,步骤1:搁置5min;步骤2:1C电流恒流恒压充电,截止电压3.65V,截止电流0.05C;步骤3:搁置5min;步骤4:1C恒流放电,截止电压2.5V;如此,循环步骤1-4次数检测得到锂离子电池的1C循环保持率。

[0100] 将上述的实施例1~3和对比例1~8进行循环性能检测得到表的数据:

[0101] 循环性能的测试条件:

[0102] 表2

	性能指标 项目	1C 循环数据	
		次数	保持率%
[0103]	实施例 1	1577	96.68%
	实施例 2	2376	96.26%
	实施例 3	2462	95.83%
	对比例 1	2462	93.07%
[0104]	对比例 2	1968	94.53%
	对比例 3	1578	95.67%
	对比例 4	1626	95.83%
	对比例 5	1595	96.43%
	对比例 6	1903	95.48%
	对比例 7	1878	96.03%
	对比例 8	2462	96.42%

[0105] 需要说明的是,当对电池进行循环寿命检测时,通常是计算电池从100%的容量保持率下降80%的容量保持率的循环次数,再根据其循环趋势推算得到。

[0106] 从实施例1~3和对比例1~6对比可以看出,由于实施例1~3将碳包覆磷酸铁锂A和碳包覆磷酸铁锂B进行复配使用,并控制碳包覆磷酸铁锂A在100nm-300nm,碳包覆磷酸铁锂B的粒径为 $D_{10}>0.3\mu\text{m}$, D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}-1.5\mu\text{m}$, $D_{90}<15\mu\text{m}$ 时,使得两者起到很好的增效协同效果,并结合图3可知,当将碳包覆磷酸铁锂A+碳包覆磷酸铁锂B联用时,对电池循环寿命确实有很大的提升,并从循环趋势上看,其循环寿命达到8000次以上,使实施例1~3的各项指标均优于对比例1~5。

[0107] 从实施例1与对比例6~8对比可以看出,由于实施例1加入氮-甲基吡咯烷酮分两次加入,并且确保最后一次加入的氮-甲基吡咯烷酮是在捏合结束后立即加入,尤其配合着预设的静置时间,以确保制备得到能量密度较高、循环寿命达到8000次以上、且倍率性能和低温性能优异的锂离子电池,以更好地拓宽了磷酸铁锂正极材料的应用领域。

[0108] 从实施例1与对比例8对比可以看出,由于对比例8加入剩下的正极溶剂的方式与实施例1的不同,使得对比例8的各项指标优于实施例1。

[0109] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施例,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的抑制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

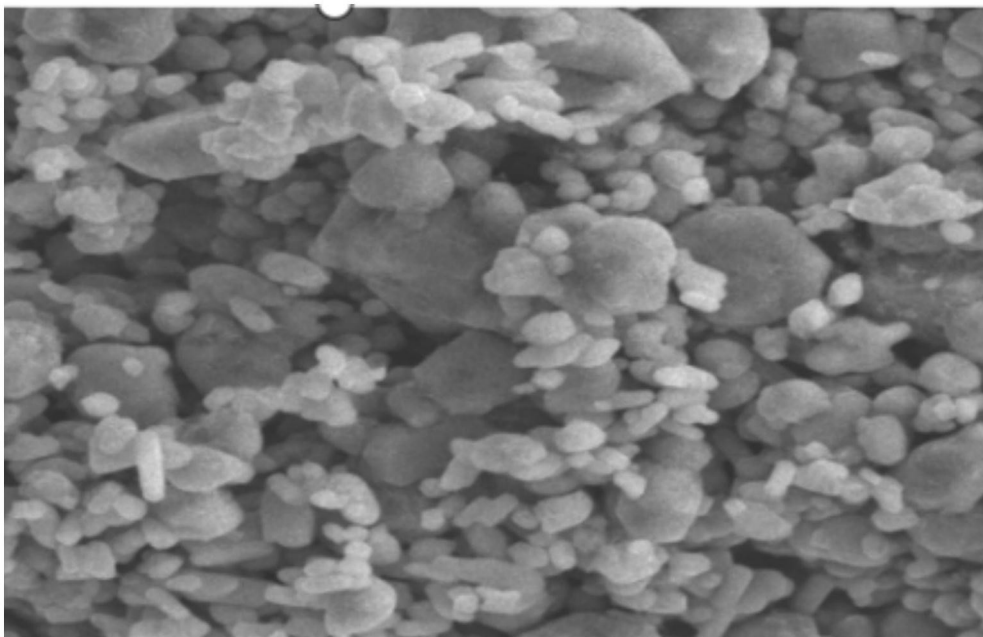


图1

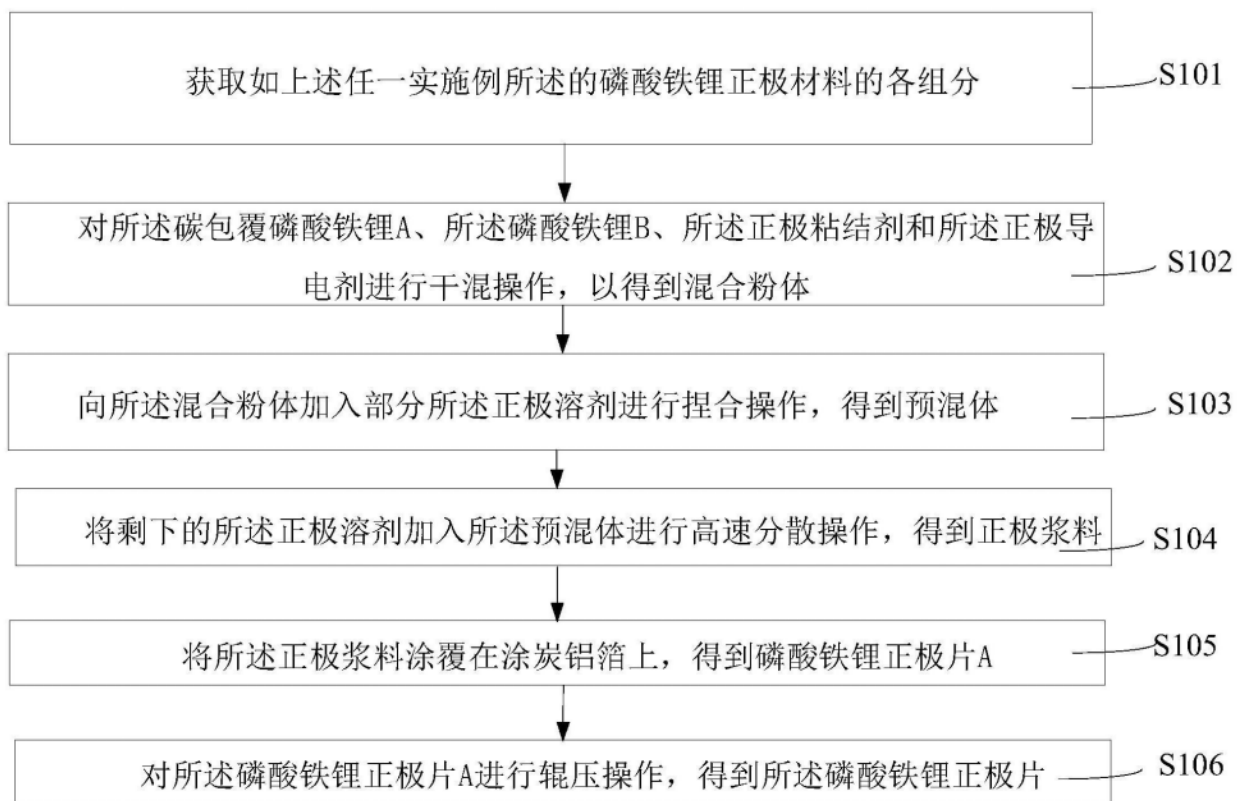


图2

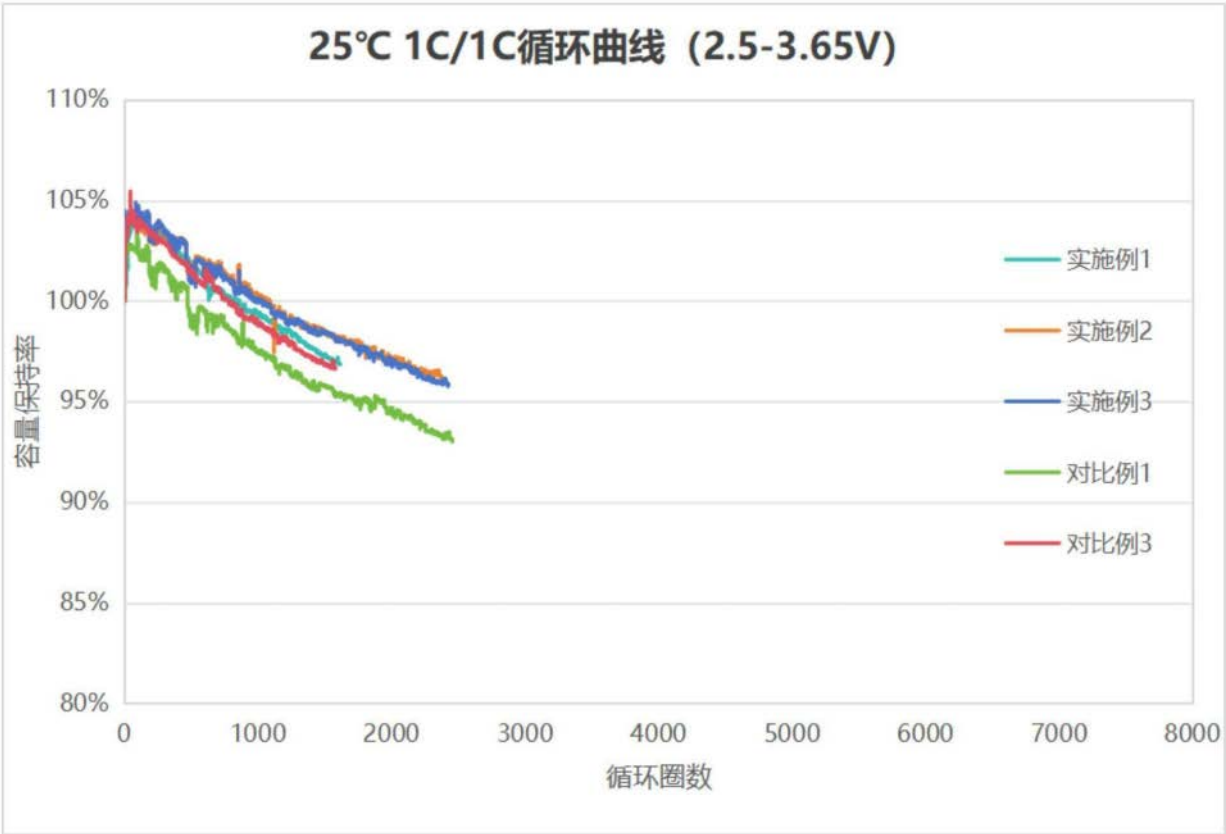


图3