



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103022486 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

---

(21) 申请号 201210556657. 7 26-36 段。  
(22) 申请日 2012. 12. 19 US 2006/0062721 A1, 2006. 03. 23, 全文。  
(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 审查员 冯婷  
地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道  
519 号  
(72) 发明人 刘兆平 夏永高 陈立鹏  
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227  
代理人 赵青朵 李玉秋  
(51) Int. Cl.  
H01M 4/58(2010. 01)  
(56) 对比文件  
CN 102544487 A, 2012. 07. 04, 说明书第  
6-33 段。  
CN 102664259 A, 2012. 09. 12, 说明书第 权利要求书2页 说明书6页 附图2页

---

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括:a)将有机溶剂、助表面活性剂和表面活性剂混合得到混合溶液;b)将锰源化合物、磷源化合物和掺杂金属源化合物的水溶液与步骤a)得到的混合溶液混合,得到微乳液A;c)将锂源化合物和碳源化合物的水溶液与步骤a)得到的混合溶液混合,得到微乳液B;d)将所述微乳液B滴加至所述微乳液A中形成油包水型微乳液,干燥后得到磷酸锰锂前驱体粉末;e)将所述磷酸锰锂前驱体粉末煅烧后得到锂离子电池正极材料。本发明提供的制备方法使得制备的正极材料粒径均一,尺寸小且具有良好的电化学性能,以及优异的物理加工性能。

1. 一种锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括:

a) 将有机溶剂、助表面活性剂和表面活性剂混合得到混合溶液;

b) 将锰源化合物、磷源化合物和掺杂金属源化合物的水溶液与步骤 a) 得到的混合溶液混合,得到微乳液 A;

所述磷源化合物为磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵、磷酸氢二锂、磷酸二氢锂、磷酸锂中的一种或几种;

所述锰源化合物为醋酸锰、硫酸锰、草酸锰、硝酸锰、氢氧化锰、碳酸锰、二氧化锰、四氧化三锰、三氧化二锰中的一种或几种;

c) 将锂源化合物和碳源化合物的水溶液与步骤 a) 得到的混合溶液混合,得到微乳液 B;

d) 将所述微乳液 B 滴加至所述微乳液 A 中形成油包水型微乳液,喷雾干燥后得到磷酸锰锂前驱体粉末;

e) 将所述磷酸锰锂前驱体粉末煅烧后得到锂离子电池正极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂和助表面活性剂按体积比为 10:(1-3);所述表面活性剂在所述混合溶液中的浓度为 0.1-0.3g/mL。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、癸烷、环己烷或二甲苯中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂为琥珀酸二辛酯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵,辛基苯基聚氧乙烯醚、聚乙二醇 4000 中的一种或几种。

5. 根据权利要求书 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述助表面活性剂为正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇中的一种或几种。

6. 根据权利要求书 1 所述的制备方法,其特征在于,所述磷源化合物、锰源化合物和掺杂金属源化合物的摩尔比为 1:(0.8-1):(0-0.2)。

7. 根据权利要求书 1 所述的制备方法,其特征在于,所述掺杂金属源化合物是为含掺杂元素  $M^{n+}$  的醋酸盐、草酸盐、氧化物、氢氧化物、硝酸盐、有机酸盐中的一种或几种;所述掺杂金属为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中一种。

8. 根据权利要求书 1 所述的制备方法,其特征在于,

所述碳源化合物的重量占所述磷源化合物、所述锰源化合物、所述掺杂金属源化合物和所述锂源化合物总质量的 5-15%。

9. 根据权利要求书 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 d) 具体为:

d1) 在搅拌的条件下,将所述微乳液 B 加入所述微乳液 A 中,滴加时间为 20-60min,形成稳定的油包水型微乳液;

d2) 待滴加完毕后,调节微乳液体系温度为 40-80°C,并继续保持搅拌,搅拌时间为 1-5h;

d3) 搅拌结束后,将微乳液进行喷雾干燥得磷酸锰锂前驱体粉末。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 e) 具体为:

e1) 将所述前驱体粉末在氮气气氛保护下进行高温煅烧,煅烧温度为 500-700°C,煅烧时间为 2-12h;

e2) 待步骤 e1) 煅烧后的得到的粉末冷却至室温后,过筛得产物磷酸锰锂正极材料。

## 一种锂离子电池正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 研究表明,橄榄石结构的磷酸盐材料在安全性能和循环寿命上明显优于传统的层状材料(钴酸锂、镍酸锂和三元材料),其代表性材料磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )已被学术界和产业界广泛研究证实,并且大量应用于动力电池和储能电池等领域。但是,相对金属锂 3.4V 的电压平台限制了磷酸铁锂能量密度的提升,从而影响该材料的市场竞争能力。然而磷酸锰锂( $\text{LiMnPO}_4$ )材料与磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )相比,可将电位提高 0.7V,还有 171mAh/g 的理论比容量,因此有望成为新一代的高能量密度锂离子电池的正极材料。但是,磷酸锰锂材料的电子电导率和锂离子扩散速率比磷酸铁锂更低,因此未经改性的磷酸锰锂材料根本无法满足实际应用需要。

[0003] 目前,人们主要是采用碳包覆和颗粒纳米化来提高材料的电子电导率和缩短锂离子的扩散路径,从而改善磷酸锰锂材料的电化学性能。在文献 *Electrochimica Acta*, 2011, 56(11):40520-4057 中, Huihua Yi 等人将化学计量比的  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 14wt.% 蔗糖混合充分球磨 6h,然后在氩气气氛保护下,800℃ 高温煅烧 10h 得  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$  材料,经电化学性能测试得 0.1C 的首次放电容量为 140mAh/g。但是该方法所制备的材料仍存在着一次颗粒大和粒径不均一的问题,这将会严重影响材料的循环,倍率和高低温等性能。在文献 *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2):949-953 中, Thierry Drezen 等人通过采用溶胶凝胶法和调控焙烧温度来控制材料颗粒粒径,先将醋酸锂,醋酸锰和磷酸二氢铵溶于去离子水中,然后添加螯合剂乙醇酸,在 60-75℃ 间获得凝胶,接着在不同的温度(400-800℃)下煅烧 3h 得  $\text{LiMnPO}_4$  材料。经扫描电镜表征得 520℃ 煅烧制备的材料粒径最小为 140nm,其 0.1C 首次放电容量为 116mAh/g。但是该实验方法复杂,而且所制备的材料一次颗粒粒径仍然太大,并且低温焙烧处理会降低材料的结晶性,从而降低材料的电化学性。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题在于提供一种锂离子电池正极材料的制备方法,使得制备的正极材料粒径均一,尺寸小且具有良好的电化学性能,以及优异的物理加工性能。

[0005] 为了解决以上技术问题,本发明提供了一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括:

[0006] a) 将有机溶剂、助表面活性剂和表面活性剂混合得到混合溶液;

[0007] b) 将锰源化合物、磷源化合物和掺杂金属源化合物的水溶液与步骤 a) 得到的混合溶液混合,得到乳液 A;

[0008] c) 将锂源化合物和碳源化合物的水溶液与步骤 a) 得到的混合溶液混合,得到乳液

B；

[0009] d) 将所述乳液 B 滴加至乳液 A 中形成油包水型微乳液,干燥后得到磷酸锰锂前驱体粉末；

[0010] e) 将所述磷酸锰锂前驱体粉末煅烧后得到锂离子电池正极材料。

[0011] 优选的,所述有机溶剂和助表面活性剂按体积比为 10:(1-3);所述表面活性剂在所述混合溶液中的浓度为 0.1-0.3g/mL。

[0012] 优选的,所述有机溶剂为正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、癸烷、环己烷或二甲苯中的一种或几种。

[0013] 优选的,所述表面活性剂为琥珀酸二辛酯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵,辛基苯基聚氧乙烯醚、聚乙二醇 4000 中的一种或几种。

[0014] 优选的,所述助表面活性剂为正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇中的一种或几种。

[0015] 优选的,所述磷源化合物、锰源化合物和掺杂金属源化合物的摩尔比为 1:(0.8-1):(0-0.2)。

[0016] 优选的,所述掺杂金属源化合物是为含掺杂元素  $M^{n+}$  的醋酸盐、草酸盐、氧化物、氢氧化物、硝酸盐、有机酸盐中的一种或几种;所述掺杂金属为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中一种。

[0017] 优选的,所述碳源化合物的重量占所述磷源化合物、所述锰源化合物、所述掺杂金属源化合物和所述锂源化合物总质量的 5-15%。

[0018] 优选的,步骤 d) 具体为:

[0019] d1) 在搅拌的条件下,将所述微乳液 B 加入所述微乳液 A 中,滴加时间为 20-60min,形成稳定的油包水 (W/O) 微乳液;

[0020] d2) 待滴加完毕后,调节微乳液体系温度为 40-80°C,并继续保持搅拌,搅拌时间为 1-5h;

[0021] d3) 搅拌结束后,将微乳液进行喷雾干燥得磷酸锰锂前驱体粉末。

[0022] 优选的,步骤 e) 具体为:

[0023] e1) 将所述前驱体粉末在氮气气氛保护下进行高温煅烧,煅烧温度为 500-700°C,煅烧时间为 2-12h;

[0024] e2) 待步骤 e1) 煅烧后的得到的粉末冷却至室温后,过筛得产物磷酸锰锂正极材料。

[0025] 本发明的目的是提供一种锂离子电池正极材料的方法。本发明所述的磷酸锰锂材料的制备方法是先采用微乳法制备一次颗粒为纳米尺寸的磷酸锰锂前驱体,因为油包水 (W/O) 的微乳液体系能够为磷酸锰锂原料的化学反应提供一个纳米尺寸的反应仓,避免了纳米前驱体颗粒的生长和团聚,从而确保了磷酸锰锂一次颗粒为纳米尺寸,并且粒径均一,然后用传统的高温固相烧结制备磷酸锰锂材料,不仅具有良好的电化学性能,而且具有优异的物理加工性能,

#### 附图说明

[0026] 图 1. 本发明实施例 1 所制备材料 XRD 谱图;

[0027] 图 2. 本发明实施例 1 所制备材料透射电镜照片图；

[0028] 图 3. 本发明实施例 1 和比较例 1 所制备材料的倍率性能曲线。

### 具体实施方式

[0029] 为了进一步了解本发明，下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

[0030] 本发明提供了一种锂离子电池正极材料的制备方法，尤其是一种磷酸锰锂正极材料的制备方法，其具体制备方法如下：

[0031] a) 将有机溶剂、助表面活性剂和表面活性剂混合得到混合溶液；

[0032] b) 将锰源化合物、磷源化合物和掺杂金属源化合物的水溶液与步骤 a) 得到的混合溶液混合，得到乳液 A；

[0033] c) 将锂源化合物和碳源化合物的水溶液与步骤 a) 得到的混合溶液混合，得到乳液 B；

[0034] d) 将所述乳液 B 滴加至所述乳液 A 中形成油包水型微乳液，干燥后得到磷酸锰锂前驱体粉末；

[0035] e) 将所述磷酸锰锂前驱体粉末煅烧后得到锂离子电池正极材料。

[0036] 本发明是为了制备一种磷酸锰锂正极材料的制备方法，为了避免现有技术制备的材料一次颗粒粒径太大，并且低温焙烧处理会降低材料的结晶性，从而降低材料的电化学性的缺点。本发明提供的制备方法先用微乳液法制备磷酸锰锂前驱体，然后将所述前驱体煅烧得到正极材料。按照本发明，使用微乳液法制备磷酸锰锂前驱体首先要制备表面活性剂和助表面活性剂以及油性溶剂即本发明有机溶剂的混合溶液。具体步骤优选为先将所述有机溶剂和助表面活性剂按体积比 10:(1~3) 混合，再加入表面活性剂并充分搅拌得到混合溶液，使所述表面活性剂在所述混合溶液中的浓度为 0.1~0.3g/mL。

[0037] 按照本发明所述有机溶剂优选为正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、环己烷或二甲苯中的一种或几种，更优选为正辛烷、正戊烷和正己烷中的一种或多种。

[0038] 所述表面活性剂优选为琥珀酸二辛酯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵，辛基苯基聚氧乙烯醚、聚乙二醇 4000 中的一种或几种，更优选为十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵和十二烷基硫酸钠中的一种或多种。

[0039] 所述的助表面活性剂优选为正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇中的一种或几种，更优选为正辛醇、正戊醇和正己醇中的一种或多种。

[0040] 然后，取部分所述混合溶液，加入磷源化合物水溶液、锰源化合物的水溶液、掺杂金属源化合物的水溶液，搅拌后得到微乳液 A。微乳液 A 中的表面活性剂、助表面活性剂以及水形成油包水型的微乳液，磷源化合物、锰源化合物和掺杂金属源化合物均匀的分散在微乳液的胶束表面。按照本发明，所述磷源化合物、锰源化合物和掺杂金属源化合物的摩尔比为 1:(0.8-1):(0-0.2)。

[0041] 按照本发明所述磷源化合物优选为磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵、磷酸氢二锂、磷酸二氢锂、磷酸锂中的一种或几种。

[0042] 所述锰源化合物优选为醋酸锰、硫酸锰、草酸锰、硝酸锰、氢氧化锰、碳酸锰、二氧

化锰、四氧化三锰、三氧化二锰中的一种或几种。

[0043] 按照本发明,为了更好的增加所述磷酸锰锂正极材料的电性能,本发明还优选在所述正极材料中掺杂了其他金属元素,所述掺杂金属源化合物是为含掺杂金属  $M^{n+}$  的醋酸盐、草酸盐、氧化物、氢氧化物、硝酸盐、有机酸盐中的一种或几种。其中 M 为掺杂金属元素, n 为其离子电荷数, n 为 2~4。所述的掺杂金属为优选为 Ti、Co、Fe、Mg、Al、Cr、Nb 中一种。

[0044] 另取一部分步骤 a) 制备的混合溶液,将锂源化合物和 / 或碳源化合物加入所述另一部分混合溶液中,搅拌均匀,形成微乳液 B,按照本发明,所述锂源化合物优选为碳酸锂、氢氧化锂、醋酸锂、草酸锂、磷酸锂、磷酸二氢锂和磷酸氢二锂中的一种或几种。所述的碳源化合物为导电炭黑、碳纳米管、乙炔黑、乳糖、蔗糖、抗坏血酸、酚醛树脂、聚乙烯醇、葡萄糖和多聚糖中的一种或几种。碳源化合物能够增加正极材料的导电性能。锂源化合物与磷源化合物的摩尔比为 (1-1.2):1。所述碳源化合物的重量占所述磷源化合物、所述锰源化合物、所述掺杂金属源化合物和所述锂源化合物总质量的 5-15%。

[0045] 按照本发明,所述磷源化合物、锰源化合物、掺杂金属源化合物、锂源化合物、碳源化合物的水溶液是将所述磷源化合物、锰源化合物、掺杂金属源化合物、锂源化合物、碳源化合物溶于水中制得的,更优选为溶于去离子水中得到的水溶液。所述微乳液 A 和微乳液 B 中的表面活性剂、助表面活性剂和有机溶剂制得的第一混合溶液和第二混合溶液的体积相等,且微乳液 A 和微乳液 B 中的去离子水的体积与所述微乳液 A 和微乳液 B 中的有机溶剂的体积相等。

[0046] 将所述微乳液 B 滴加如所述微乳液 A 中,形成稳定的微乳液,锂源化合物与锰源化合物、磷源化合物在水、表面活性剂和助表面活性剂的界面处发生反应,形成磷酸锰锂,然后与掺杂金属以及碳源化合物继续物理掺杂和包覆,形成磷酸锰锂前驱体。具体步骤如下:

[0047] d1) 在搅拌的条件下,将所述微乳液 B 加入所述微乳液 A 中,滴加时间为 20-60min,形成稳定的油包水 (W/O) 微乳液 ;d2) 待滴加完毕后,调节微乳液体系温度为 40-80°C,并继续保持搅拌,搅拌时间为 1-5h ;d3) 搅拌结束后,将微乳液进行喷雾干燥得磷酸锰锂前驱体粉末。按照本发明,上述制备步骤中所有的搅拌和加热设备均为本领域人员熟知的搅拌和加热设备。

[0048] 微乳液法制备磷酸锰锂前驱体粉末,将其进行高温煅烧,其具体步骤如下:

[0049] e1) 将所述前驱体粉末在氮气气氛保护下进行高温煅烧,煅烧温度为 500-700°C,煅烧时间为 2-12h ;e2) 待步骤 e1) 煅烧后的得到的粉末冷却至室温后,过筛得产物磷酸锰锂正极材料。

[0050] 本发明的目的是提供一种微乳法辅助高温固相烧结制备磷酸锰锂正极材料的方法。本发明所述的磷酸锰锂材料的制备方法是先采用微乳法制备一次颗粒为纳米尺寸的磷酸锰锂前驱体,因为油包水 (W/O) 的微乳液体系能够为磷酸锰锂原料的化学反应提供一个纳米尺寸的反应仓,避免了纳米前驱体颗粒的生长和团聚,从而确保了磷酸锰锂一次颗粒为纳米尺寸,并且粒径均一,然后用传统的高温固相烧结制备磷酸锰锂材料,不仅具有良好的电化学性能,而且具有优异的物理加工性能,

[0051] 实施例 1

[0052] 首先将 500ml 的正辛烷,65g 的十二烷基苯磺酸钠和 150ml 的正丁醇充分搅拌配制

成两份相同的油性溶液；然后将 115.3g 的磷酸,196.07g 的醋酸锰和 42.9g 的醋酸镁溶于 500ml 的去离子水中,并将该混合溶液加入到上述的其中一份油性溶液中,充分搅拌形成微乳液 A；接着将 50.35g 的氢氧化锂和 40.46g 的蔗糖溶于 500ml 的去离子水中,并将该混合溶液加入到上述的另一份油性溶液中,充分搅拌形成微乳液 B；然后在搅拌的条件下,将微乳液 B 缓慢加入到微乳液 A 中,滴加时间为 60min,形成稳定的油包水 (W/O) 微乳液体系；待滴加完毕后,调节该微乳液体系温度至 40℃,并继续保持搅拌,搅拌时间为 5h；待搅拌结束后,将微乳液进行喷雾干燥得磷酸锰锂前躯体粉末；再将前躯体粉末在氮气气氛保护下进行高温煅烧,煅烧温度为 600℃,煅烧时间为 8h；最后待冷却至室温后,过筛得产物磷酸锰锂正极材料。

[0053] 图 1 为本发明实施例 1 所制备材料 XRD 谱图；横坐标为角度  $2\theta$ ,单位为:度 (o)；纵坐标为衍射强度,单位为:绝对单位 (a. u.)。

[0054] 比较例 1

[0055] 先称取 115.3g 的磷酸,196.07g 的醋酸锰,42.9g 的醋酸镁,50.35g 的氢氧化锂和 40.46g 的蔗糖,将上述原料溶于 1000ml 的去离子水中进行湿法球磨 5h,然后将球磨浆料进行喷雾干燥得磷酸锰锂前躯体粉末；再将前躯体粉末在氮气气氛保护下进行高温煅烧,煅烧温度为 600℃,煅烧时间为 8h；最后待冷却至室温后,过筛得产物磷酸锰锂正极材料。

[0056] 图 3 为本发明实施例 1 和比较例 1 所制备材料的倍率性能曲线。横坐标为循环周期,单位为周；纵坐标为放电比容量,单位为:毫安时/克。其中曲线 (a)- 本发明实施例 1 所制备材料倍率性能曲线；曲线 (b)- 比较例 1 所制备材料倍率性能曲线；通过图 3 能够说明本发明提供的制备方法比现有技术中的制备方法制备的磷酸锰锂的性能要好。

[0057] 采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对实施例 1 所制备的磷酸锰锂材料进行表征,结果如图 1 所示,XRD 谱图中表现出来的是磷酸锰锂 (●) 特征峰,并且没有杂质峰。

[0058] 采用美国 FEI 公司的 Tecnai F20 型透射电子显微镜 (TEM) 对实施例 1 所制备的磷酸锰锂材料进行表征,结果如图 2 所示,TEM 照片表明本发明所制备的磷酸锰锂一次颗粒为纳米尺寸,并且粒径均一。

[0059] 将实施例 1 和比较例 1 所制备的材料分别与乙炔黑导电剂和聚偏氟乙烯粘结剂按 90:5:5 质量比混合,涂于铝箔集流体上,80℃烘干后用冲片机制得直径为 1cm 的电极片,负极为金属锂片,隔膜为 Celgard 2400,电解质溶液为 EC+DMC+EMC+1mol/L  $\text{LiPF}_6$ ,在德国布劳恩公司 UNlab 型惰性气体手套箱 ( $\text{O}_2$ 和  $\text{H}_2\text{O}$  的含量均小于 1ppm)内组装成 CR2032 扣式半电池。采用武汉蓝电 CT 2001A 型电池测试系统对 CR2032 扣式半电池进行电化学性能测试,电压范围为 2.0~4.5V,电流密度按  $1C=170\text{mA/g}$  进行换算,测试结果见图 3。图 3 表明实施例 1 所制备的磷酸锰锂正极材料具有良好的倍率性能,明显优于比较例 1 所制备的磷酸锰锂材料。

[0060] 实施例 2

[0061] 首先将 500ml 的正戊烷,120g 的十六烷基三甲基溴化铵和 100ml 的正戊醇充分搅拌配制成两份相同的油性溶液；然后将 198.09g 的磷酸氢二铵,192.98g 的草酸锰和 11.97g 的二氧化钛溶于 500ml 的去离子水中,并将该混合溶液加入到上述的其中一份油性溶液中,充分搅拌形成微乳液 A；接着将 108.88g 的醋酸锂和 76.79g 的葡萄糖溶于 500ml 的去

离子水中,并将该混合溶液加入到上述的另一份油性溶液中,充分搅拌形成微乳液 B;然后在搅拌的条件下,将微乳液 B 缓慢加入到微乳液 A 中,滴加时间为 40min,形成稳定的油包水 (W/O) 微乳液体系;待滴加完毕后,调节该微乳液体系温度至 60°C,并继续保持搅拌,搅拌时间为 3h;待搅拌结束后,将微乳液进行喷雾干燥得磷酸锰锂前躯体粉末;再将前躯体粉末在氮气气氛保护下进行高温煅烧,煅烧温度为 500°C,煅烧时间为 2h;最后待冷却至室温后,过筛得产物磷酸锰锂正极材料。

#### [0062] 实施例 3

[0063] 首先将 500ml 的正己烷,165g 的十二烷基硫酸钠和 50ml 的正己醇充分搅拌配制成两份相同的油性溶液;然后将 230g 的磷酸二氢铵和 229.9g 的碳酸锰溶于 500ml 的去离子水中,并将该混合溶液加入到上述的其中一份油性溶液中,充分搅拌形成微乳液 A;接着将 203.8g 的草酸锂和 33.196g 的果糖溶于 500ml 的去离子水中,并将该混合溶液加入到上述的另一份油性溶液中,充分搅拌形成微乳液 B;然后在搅拌的条件下,将微乳液 B 缓慢加入到微乳液 A 中,滴加时间为 20min,形成稳定的油包水 (W/O) 微乳液体系;待滴加完毕后,调节该微乳液体系温度至 80°C,并继续保持搅拌,搅拌时间为 1h;待搅拌结束后,将微乳液进行喷雾干燥得磷酸锰锂前躯体粉末;再将前躯体粉末在氮气气氛保护下进行高温煅烧,煅烧温度为 700°C,煅烧时间为 12h;最后待冷却至室温后,过筛得产物磷酸锰锂正极材料。

[0064] 以上对本发明提供的一种锂离子电池正极材料的制备方法进行了详细的介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

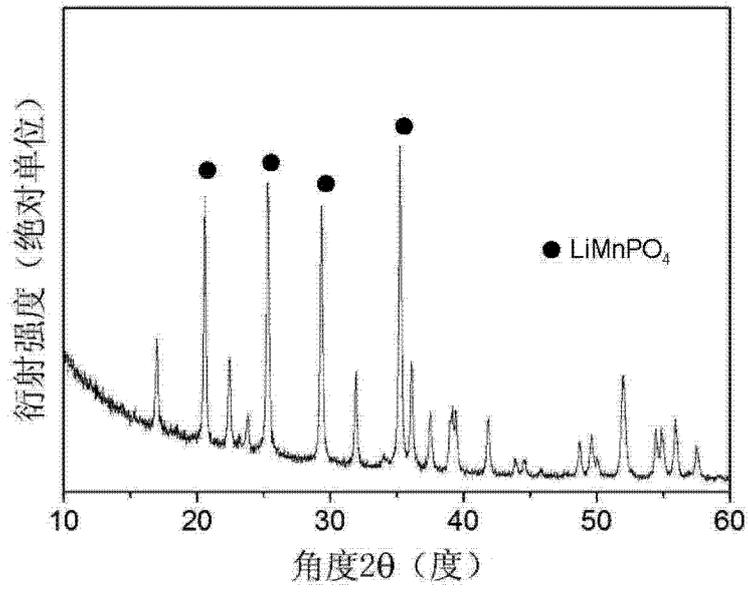


图 1

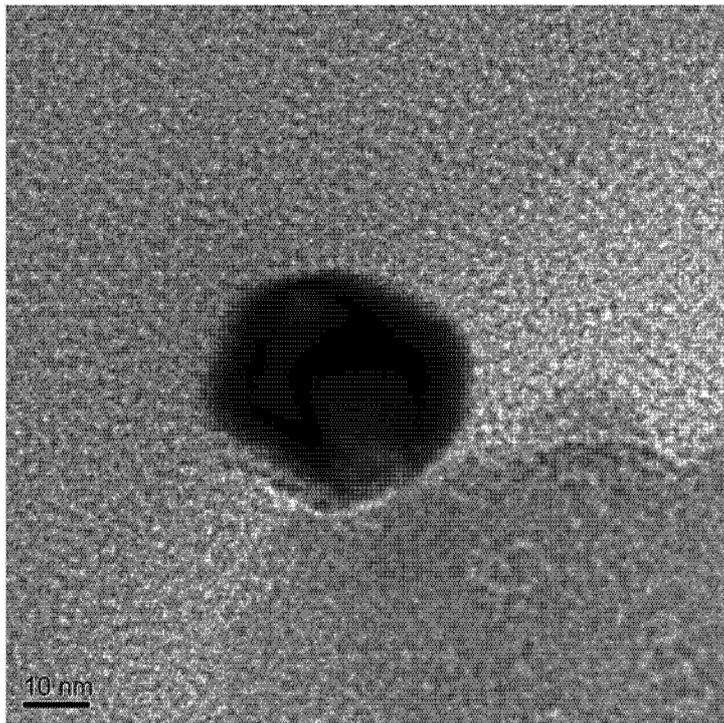


图 2

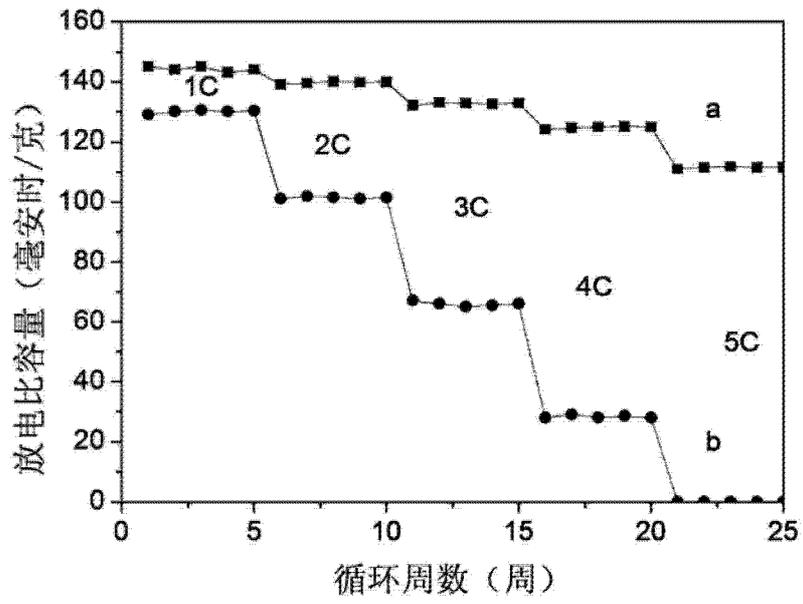


图 3