[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01M 4/04
H01M 4/48 H01M 4/58
H01M 10/38 H01M 10/40

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01142531.8

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1177383C

[22] 申请日 2001.9.29 [21] 申请号 01142531.8

[30] 优先权

[32] 2000. 9.29 [33] JP [31] 301403/2000

[71] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 细谷守 高桥公雄 福嶋弦

审查员 钟毓

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称 阴极活性材料的制备方法和非水电解质电池的制备方法

[57] 摘要

一种在单相反应中合成的 $LiFePO_4$ 碳复合材料，其可以令人满意达到优良的电池性能。在制备阴极活性材料时，混合、研磨和烧结用于合成一种化合物的原料，该化合物可用通式 Li_xFePO_4 表示，其中 $0<x\leqslant 1$，并在混合、研磨和烧结过程中随意的时间点上，向所获得的物质中添加一种碳材料。Li_3PO_4、$Fe_3(PO_4)_2$、或其水合物 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$，其中 n 为水合数，用作合成 Li_xFePO_4 的原料。按照体积累积频率，将研磨后粒度不小于 3μm 的所述用于合成的原料颗粒的粒度分布设定为 2.2%或更低。

ISSN1008-4274

1. 一种制备阴极活性材料的方法，包括:

混合、研磨并烧结由通式 Li_xFePO_4 表示的化合物的合成用原料，在该通式中 $0<x\leq1$，在烧结前向合成用原料中加入还原剂，从而在烧结过程中将合成用原料中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，并在所述混合、研磨和烧结过程中的任一时间点向所获得的物质中添加碳材料;

作为用于合成所述 Li_xFePO_4 的原料，采用 Li_3PO_4 和 $Fe_3(PO_4)_2$ 或 Li_3PO_4 和水合物 $Fe_3(PO_4)_2\cdot nH_2O$，其中 n 代表水合数; 和

将研磨后的所述合成用原料颗粒的粒度分布设定为粒度不小于 3 μm 的颗粒用体积累积频率表示为 22%或更低，将烧结气氛中的氧浓度设定为 1012ppm 体积或更低，而将烧结温度设定为 400-900°C。

2. 按照权利要求 1 的制备阴极活性材料的方法，其中在烧结前加入的还原剂为碳材料。

3. 一种非水电解质电池的制备方法，所述电池包括含阴极活性材料的阴极、含阳极活性材料的阳极和非水电解质，该方法包括:

在制备所述阴极活性材料时，混合、研磨并烧结用于合成由通式 Li_xFePO_4 表示的化合物的原料，其中 $0<x\leq1$，在烧结前向合成用原料中加入还原剂，从而在烧结过程中将合成用原料中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，并在所述混合、研磨和烧结过程中的任一时间点向所获得的物质中添加碳材料;

作为用于合成所述 Li_xFePO_4 的原料，采用 Li_3PO_4 和 $Fe_3(PO_4)_2$ 或 Li_3PO_4 和水合物 $Fe_3(PO_4)_2\cdot nH_2O$，其中 n 代表水合数; 和

将研磨后的所述合成用原料颗粒的粒度分布设定为粒度不小于 3 μm 的颗粒用体积累积频率表示为 22%或更低，将烧结气氛中的氧浓度设定为 1012ppm 体积或更低，而将烧结温度设定为 400-900°C。

4. 按照权利要求 3 的非水电解质电池的制备方法，其中所述非水电解质包括含有在非水溶剂中溶解的电解质的非水电解质。

5. 按照权利要求 3 的非水电解质电池的制备方法，其中所述非水电解质是一种固体电解质。

6. 按照权利要求 3 的非水电解质电池的制备方法，其中所述阳极是一种能嵌入/脱出锂的材料。

7. 按照权利要求 3 的非水电解质电池的制备方法，其中所述阳极是一种碳材料。

8. 按照权利要求 3 的非水电解质电池的制备方法，其中在烧结前加入的还原剂为碳材料。

阴极活性材料的制备方法和非水电解质电池的制备方法

发明背景

发明领域

本发明涉及阴极活性材料的一种制备方法，其能够可逆地嵌入/脱出锂，并涉及采用该阴极活性材料的非水电解电池的制备方法。

相关技术描述

当前，为了跟上现今电子设备方面的显著进展，正在研究可再充电二次电池，其作为供延长时间的方便且经济的可用电源。这些二次电池的代表是铅蓄电池，碱蓄电池和非水电解质二次电池。

在以上的二次电池中，锂离子二次电池，作为非水电解质二次电池，具有例如高输出和高能量密度的优点。该锂离子二次电池由阴极和阳极组成，包括能够可逆地嵌入/脱出的锂离子和非水电解质。

作为阳极活性材料，常规使用金属锂、锂合金，例如 Li-Al 合金；导电高分子材料，例如用锂掺杂的聚乙炔或聚吡咯；夹层化合物，其中将锂离子捕获到晶格中；或者碳材料。作为电解溶液，使用在非质子有机溶剂中溶解锂盐获得的溶液。

作为阴极活性材料，使用金属的氧化物或硫化物、或聚合物，例如 TiS_2、MoS_2、$NbSe_2$ 或 V_2O_5。采用这些材料的非水电解质二次电池的放电反应，其进行是将锂离子洗脱到该阳极内的电解溶液中，同时锂离子被插入阴极活性材料层之间的间隔中。充电时，进行上述反应的逆反应，使得锂被插入到阴极中。即，通过重复一种反应使充电/放电过程反复发生，该反应中使来自阳极的锂离子进入和从该阴极活性材料中离开。

作为锂离子二次电池用的阴极活性材料，目前使用具有高能量密度和高电压的例如 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$ 和 $LiMn_2O_4$。然而，其组成中含低克拉克数金属元素的这些阴极活性材料其价格昂贵，同时难以联系供应商。另外，这些阴极活性材料毒性较高而有害环保。因此，需寻找可用来代替这些材料的新阴极活性材料。

另一方面，提出使用具有橄榄石(olivinic)结构的 $LiFePO_4$ 作为锂离子二次电池用的阴极活性材料。$LiFePO_4$ 具有 3.6 克/厘米 ^{3} 的高体积密度，并能生成3.4V 的高电势，理论容量高达170 mAh/g。另外，$LiFePO_4$ 在初始态以每个铁原子有一个锂原子比率的电化学不可掺杂的锂，因此是作为锂离子二次电池用阴极活性材料的一种有前途的材料。另外，由于 $LiFePO_4$ 包括铁，是一种天然资源丰富的廉价材料，所以成本上它比上述的 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$ 和 $LiMn_2O_4$ 更低。同时由于其毒性更低，所以更益于环保。

但是，$LiFePO_4$ 的电子传导率低，所以如果要将 $LiFePO_4$ 用作阴极活性材料，其电池中的内阻倾向于增大。结果，由于电池内阻增加电池容量降低，使电池电路闭环时的极化电位增加。另外，由于 $LiFePO_4$ 的真密度比常规阴极材料的低，所以，如果 $LiFePO_4$ 用作阴极活性材料，则不能足够地增加该活性材料的充填率(charging ratio)，以致不能充分增加该电池的能量密度。

所以，已经提出，使用碳材料与橄榄石(olivinic)结构化合物的一种复合材料作为阴极活性材料，该化合物具有通式 Li_xFePO_4，其中 $0 < x \leq 1$，以下称作 $LiFePO_4$ 碳复合材料。

作为具有这种橄榄石(olivinic)结构的 $LiFePO_4$ 碳复合材料的制备方法，有人提出其一，包括混合磷酸锂 Li_3PO_4，$Fe_3(PO_4)_2$ 或其水合物 $Fe_3(PO_4)_2 \bullet nH_2O$，其中 n 代表水合数，作为用于合成的原料，向生成的混合物中加入碳，并在预定温度烧结获得产品。

为了制造 $LiFePO_4$ 碳复合材料，需要该混合物的烧结温度高于能使合成用原料显现表面活性的温度。由于供合成 Li_xFePO_4 用的原料——Li_3PO_4，$Fe_3(PO_4)_2$ 或其水合物 $Fe_3(PO_4)_2 \bullet nH_2O$ 其中 n 代表水合数——的熔点为 800℃或更高，所以，通过设定烧结温度为800℃或更高，能使供合成的原料显现足够的表面活性。然而，如果烧结温度高，则合成所需的能耗高，结果，生产成本上升。另外，更高的烧结温度意味着例如增加合成反应设备的负荷，所以不符合大生产的要求。

因此，考虑阴极活性材料的性能，在 $LiFePO_4$ 碳复合材料合成中，最理想的烧结温度是约600℃。但是，用于合成 $LiFePO_4$ 碳复合材料的原料的粒度通常为 2-10 μm。如果烧结温度为 600℃，在烧结中不能在用于合成的有此粒度的原料表面上得到足够的表面活性。结果，实现 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成会遇到困难。

发明概述

鉴于本领域的上述状况，本发明的目的之一是，提供阴极活性材料的一种制备方法，借助该方法，可改善烧结中的反应效果，以致 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成甚至在 600℃的烧结温度就能完成。该温度低于用于合成的原料的熔点，从而实现了优良的电池特性。

本发明的另一目的是，提供一种非水电解质池的制备方法，该电池通过使用所制造的 $LiFePO_4$ 碳复合材料作为阴极活性材料，具有优良的电池特性，例如电池容量或循环使用特性。

在本发明的一个方面，提供阴极活性材料的制备方法，包括:

混合、研磨并烧结一种合成用的原料，该原料由通式 Li_xFePO_4 表示，其中 $0 < x \leqslant 1$ 的一种化合物，并在所述混合、研磨和烧结过程中可选择的时间点向所得物质添加一种碳材料;

作为用于合成所述 Li_xFePO_4 的原料，采用 Li_3PO_4、$Fe_3(PO_4)_2$、或其水合物 $Fe_3(PO_4)_2 \bullet nH_2O$，其中 n 代表水合数；并且

按照体积累积频率，将粒度不小于 3 μm 的研磨后所述用于合成的原料颗粒的粒度分布设定为 22%或更低。

由于如上规定了用于合成的原料研磨后的粒度分布，所以烧结时，用于合成的原料有足够的表面积以展现足够的表面活性。因此，如果在不高于合成用原料熔点的温度下烧结该混合物，可满意地出现 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成反应。值得注意的是，研磨表示同时粉碎并混合。

在本发明另一方面，提供包括含阴极活性材料的阴极，含阳极活性材料的阳极和非水电解质的一种非水电解电池的制备方法，其中，

在制备所述阴极活性材料时，烧结、混合、研磨一种合成用原料，该原料由通式 Li_xFePO_4 表示，其中 $0 < x \leqslant 1$ 的一种化合物，并在所述混合、研磨和烧结过程中可选的时间点向所得物添加一种碳材料;

作为用于合成所述 Li_xFePO_4 的原料，采用 Li_3PO_4、$Fe_3(PO_4)_2$、或其水合物 $Fe_3(PO_4)_2 \bullet nH_2O$，其中 n 代表水合数；并且

按照体积累积频率，将研磨后粒度不小于 3 μm 的所述用于合成的原料颗粒的粒度分布设定为 22%或更低。

由于如上规定了用于合成的原料研磨后的粒度分布，所以烧结时，用于合

成的原料有足够的表面积以展现足够的表面活性。因此，如果在不高于合成用原料熔点的温度下烧结该混合物，可满意地出现 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成反应。通过用此复合材料作为阴极活性材料，可生产具有优良电池特性的的非水电解电池。

附图简述

图 1 为显示本发明非水电解电池举例结构的纵向横截面视图。

图 2 为显示一种碳材料拉曼光谱峰的曲线图。

优选实施方案详述

参考附图，详细解释本发明的优选实施方案。

参考图 1，非水电解电池 1，其按照本发明制备，包括阳极 2、固定阳极 2 的阳极罩壳 3、阴极 4、固定阴极 4 的阴极罩壳 5、插入阴极 4 和阳极 2 之间的隔板 6，以及绝缘衬垫 7。阳极罩壳 3 中和阴极罩壳 5 中装填着非水电解质溶液。

阳极 2 由作为阳极活性材料的例如金属锂的金属箔构成。如果用能嵌入/脱出锂的材料作为阳极活性材料，则阳极 2 是在阳极集流器，其可为例如镍箔上形成的一层阳极活性材料。

作为阳极活性材料，能够嵌入/脱出锂，金属锂、锂合金、掺杂锂的导电高分子材料或分层化合物，例如碳材料或金属氧化物。

包含在阳极活性材料中的粘合剂可以是任何合适的公知树脂材料，其通常用作这种非水电解电池的阳极活性材料层的粘合剂。

固定阳极 2 的阳极罩壳 3，同时作非水电解电池 1 的外部阳极使用。

阴极 4 是在阴极集流器，例如铝箔，上形成的一层阴极活性材料。包含在阴极 4 中的阴极活性材料能够可逆地电化学地发出或吸留锂。

作为阴极活性材料，使用碳和一种橄榄石结构化合物的复合材料，该化合物具有通式 Li_xFePO_4，其中 $0 < x \leq 1.0$，即它是 $LiFePO_4$ 碳复合材料，其详细制造方法将随后作出解释。

在以下的说明中，假设 $LiFePO_4$ 用作 Li_xFePO_4，并将由此化合物和碳组成的一种复合材料用作阴极活性材料。

$LiFePO_4$ 碳复合材料是这样一种材料，由表面上附着大量碳材料颗粒的 $LiFePO_4$ 颗粒构成，该碳材料的粒度略微小于 $LiFePO_4$ 颗粒的粒度。由于碳材料是导电的，由碳材料和 $LiFePO_4$ 组成的 $LiFePO_4$ 碳复合材料要比例如 $LiFePO_4$ 的

电子传导率更高。即，由于$LiFePO_4$碳复合材料因附着在$LiFePO_4$颗粒上的碳颗粒而改进了电子传导率，$LiFePO_4$特有的容量能被足够清楚地显现。因此，通过用$LiFePO_4$碳复合材料作为阴极活性材料，能够得到高容量的非水电解电池1。

在$LiFePO_4$碳复合材料中，希望每单位重量的碳含量不少于3重量%。如果每单位重量的$LiFePO_4$碳复合材料中碳含量少于3重量%，附着在$LiFePO_4$上的碳颗粒量可能会不足，使得不能实现改进电子传导率方面足够有利的效果。

作为形成$LiFePO_4$碳复合材料的碳材料，优选使用的材料是，在拉曼光谱分析中，石墨的拉曼光谱中，出现在波数1570-1590 cm^{-1}的衍射线对出现在波数1340-1360 cm^{-1}的衍射线的强度面积比，或比率A(D/G)等于0.3或更高。

强度面积比A(D/G)定义为，当如图2所示用拉曼光谱法测定时，出现在波数1570-1590 cm^{-1}的G-峰和出现在波数1340-1360 cm^{-1}的D-峰的无背底拉曼光谱强度的面积比A(D/G)。表述“无背底”是指无噪声部分的状态。

在Gr拉曼光谱的众多峰中，可以观察到如上述的两个峰，即出现在波数1570-1590 cm^{-1}命名为G-峰的一个峰和出现在波数1340-1360 cm^{-1}命名为D-峰的一个峰。其中，D-峰不是G-峰所固有的峰，而是当结构扭曲和对称性降低时出现的拉曼闲置峰。因此，D峰是Gr扭曲结构的一种度量。周知的是，D-和G-峰强度的面积比A（D/G）与沿着Gr轴的微晶大小La的倒数成正比例。

作为碳材料，优选使用无定形碳材料，如乙炔黑。

具有强度面积比A(D/G)不小于0.3的碳材料可以通过例如粉碎机的粉碎加工而获得。通过控制粉碎的持续时间，可获得具有任意比值A(D/G)的碳材料。

例如，石墨，作为结晶碳材料，可以用大功率的粉碎机，如行星式球磨机易于破坏其结构，从而逐渐无定形化，结果强度的面积比A(D/G)随之增加。即，通过控制粉碎设备的运行持续时间，可以容易地制造所需要的A(D/G)值不少于0.3的碳材料。因此，经过粉碎，也可以优选使用结晶的碳材料做为碳材料。

$LiFePO_4$碳复合材料的粉末密度优选不低于2.2 g/cm^3。如果用于合成$LiFePO_4$碳复合材料的材料被研磨到粉末密度不低于2.2 g/cm^3的程度，则所得的$LiFePO_4$碳复合材料被充分粉碎，能使有更高充填比和更高容量的非水电解质二次电池1出现。此外，由于$LiFePO_4$碳复合材料粉碎到可以满足前述的粉末密度，所以据说其比表面积会增加。即，在$LiFePO_4$和碳材料之间可保持足够的接触面积以便改善电子传导率。

如果该 $LiFePO_4$ 碳复合材料的粉末密度低于 2.2 g/cm^3，则 $LiFePO_4$ 碳复合材料不充分压实，结果存在的危险是在阴极 4，该活性材料的填充比不能改善。

另一方面，优选 $LiFePO_4$ 碳复合材料的 Bullnauer Emmet Teller（BET）公式比表面积不少于 10.3 m^2/g。如果将 $LiFePO_4$ 碳复合材料的 BET 比表面积不低于 10.3 m^2/g，则每单位重量 $LiFePO_4$ 的比表面积可以充分增加以提高 $LiFePO_4$ 和碳材料之间的接触面积，从而改善阴极活性材料的电子传导率。

优选 $LiFePO_4$ 碳复合材料的初始粒度不大于 3.1μm。通过规定 $LiFePO_4$ 碳复合材料的初始粒度不大于 3.1 μm，每单位面积的 $LiFePO_4$ 的表面积可以充分增加，从而提高 $LiFePO_4$ 和碳材料之间的接触面积，以便改善该阴极活性材料的电子传导率。

阴极活性材料层中包含的粘合剂可由任何常规的用作这种非水电解电池的阴极活性材料层之间粘合剂的合适树脂材料形成。

阴极罩壳 5 可以固定阴极 4，同时作为非水电解电池 1 的外部阴极使用。

用于将阴极 4 和阳极 2 彼此隔离的隔板 6，可由任何合适的常规用做这类非水电解电池隔板的已知树脂材料构成。例如，使用高分子材料薄膜，如聚丙烯。从锂离子的导电性和能量密度之间的关系上看，希望该隔板的厚度尽可能薄。具体说，50 μm 或更低的隔板厚度合乎要求。

将绝缘衬垫 7 置入并与阳极罩壳 3 合为一体，该绝缘衬垫 7 的作用是防止装在阳极罩壳 3 中的非水电解质溶液泄漏到阴极罩壳 5 中。

作为非水电解质溶液，使用将电解质溶解到非质子水性溶剂中获得的溶液。

作为非水溶液可以使用，例如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、γ-丁内酯、sulforane、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、3-甲基-1,3-二氧戊环、丙酸甲酯、乳酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二丙酯。考虑到电压的稳定性，优选使用环碳酸酯，如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯或碳酸亚乙烯酯和链状碳酸酯，如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二丙酯。这些非水溶剂可以单独使用也可以合并使用。

作为溶解在非水溶剂中的电解质，可以使用锂盐，如 $LiPF_6$，$LiClO_4$，$LiAsF_6$，$LiBF_4$，$LiCF_3SO_3$，或 $LiN(CF_3SO_2)_2$。在这些锂盐中优选使用 $LiPF_6$ 和 $LiBF_4$。

尽管如上所述的非水电解电池，是使用了非水电解质溶液的非水电解质二次电池 1，但本发明并非仅限于此，本发明还可以用于固体电解质作为非水电解

质的电池。所用的固体电解质可以是无机固体电解质或高分子固体电解质，如凝胶电解质，只要所用的材料显示出锂离子传导性。该无机固体电解质列举为氮化锂和碘化锂。高分子固体电解质是由电解质盐和溶解它的高分子化合物组成的。该高分子化合物可以是醚类高分子化合物，如聚（环氧乙烷）、交联或未交联的，聚甲基丙烯酸酯等酯类化合物，或丙烯酸酯类的高分子材料，无论它们是单独使用还是以分子共聚或混合的状态使用。在这种情况下，凝胶电解质基质可以是可以吸收和凝胶化该非水电解质溶液的各种高分子材料。作为这些高分子材料，可以使用氟基高分子材料，例如：举例来说，聚偏氟乙烯、或聚（偏氟乙烯-共聚-六氟丙烯），醚类高分子材料，如聚环氧乙烷，交联或不交联的，或聚丙烯腈。它们当中，鉴于氧化还原稳定性，特别理想的是氟基高分子材料。

以下解释前述非水电解电池1的制备方法。

首先，用正在说明的制造方法，合成作为阴极活性材料的Li_xFePO_4和碳材料的复合材料。

合成阴极活性材料时，将Li_xFePO_4作为合成的原料在一起进行捏合、研磨和烧结。在混合、研磨和烧结过程的最佳时间点向捏合的合成用原料中加入碳材料。作为Li_xFePO_4合成用原料，可使用Li_3PO_4、$Fe_3(PO_4)_2$、或水合物$Fe_3(PO_4)_2 \bullet nH_2O$，其中n表示水合数。

下面说明这样一种情况，其中磷酸锂Li_3PO_4和水合物$Fe_3(PO_4)_2 \bullet 8H_2O$(合成方法如下)作为合成用的原料，且其中在向这些合成用原料中加入碳材料之后，要进行一系列的步骤来合成$LiFePO_4$碳复合材料。

首先，通过混合步骤将合成用的$LiFePO_4$原料和碳材料一起混合形成混合物。然后将通过混合步骤形成的混合物用研磨工艺进行研磨，然后以烧结工艺方式将研磨的混合物煅烧。

在该混合工艺中，磷酸锂和八水合磷酸铁I以预定的比例混合在一起，继而加入碳材料形成混合物。

用作合成原料的八水合磷酸铁I是通过将12水合磷酸氢二钠($2Na_2HPO_4 \bullet 12H_2O$)加入溶解了7水合磷酸铁($FeSO_4 \bullet 7H_2O$)的水溶液中，并且随后让所得物质溶胀预定的时间。八水合磷酸铁I的合成反应可以用下列化学式(I)代表：

$$3FeSO_4 \bullet 7H_2O + 2Na_2HPO_4 \bullet 12H_2O \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \bullet 8H_2O + 2Na_2SO_4 + 37H_2O \quad \ldots(1)$$

在作为合成原料的八水合磷酸铁 I 中，含有一定量来自合成过程的 Fe^{3+}。假如 Fe^{3+}留在合成用的材料中，经烧结得到的三价铁化合物会阻碍 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成。因此，必须在烧结前先向用于合成的原料中加入还原剂，并将包含在合成原料中的 Fe^{3+}在烧制中还原为 Fe^{2+}。

然而，通过还原剂将 Fe^{3+}还原 Fe^{2+}时，还原剂的能力有限，这样，假如在原料中 Fe^{3+}的含量过高，会发生 Fe^{3+}不能全部还原，而残留在 $LiFePO_4$ 碳复合材料中。

因此希望在八水合磷酸铁 I 中，全部铁中 Fe^{3+}的含量占 61 重量%或更低。通过在开始时将八水合磷酸铁 I 中 Fe^{3+}的含量限制在全部铁的 61 重量%或更低，$LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成可以令人满意地完成，同时不让 Fe^{3+}在烧结阶段残留，即不产生因 Fe^{3+}而来的杂质。

应注意，制造八水合磷酸铁 I 时，溶胀时间越长，则在生成的产物中 Fe^{3+}的含量变得越大，以致于通过控制溶胀时间与预设时间相等，可以制备具有可选择 Fe^{3+}含量的八水合磷酸铁 I。在八水合磷酸铁 I 中，可以通过 Mesbauer 方法测定全部铁中的 Fe^{3+}含量。

在合成用原料中加入的碳材料，在烧结时，起着将 Fe^{3+}还原为 Fe^{2+}的还原剂作用，即使在做为合成原料的八水合磷酸铁 I 中，所含 Fe^{2+}因大气中的氧气或仅因为烧结而被氧化为 Fe^{3+}。因此即使 Fe^{3+}残留在合成用原料中，也可防止杂质产生，确保单相合成 $LiFePO_4$ 碳复合材料。此外，碳材料起着抗氧化剂的作用，用于防止合成用原料中包含的 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}。即，该碳材料可防止烧结前或烧结过程中，存在于气氛中和烧制炉中的氧将 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}。

即，该碳材料所起的作用不仅是可改善阴极活性材料电子传导率的起电剂，而且是还原剂和抗氧化剂。同时，因为该碳材料是 $LiFePO_4$ 碳复合材料的一种组分，所以在合成 $LiFePO_4$ 碳复合材料后没有必要除去碳材料。结果是在制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料过程中提高了效率。

要注意，在单位重量的 $LiFePO_4$ 碳复合材料中，碳含量不低于 3wt%。通过设定单位重量的 $LiFePO_4$ 碳复合材料中碳含量不低于 3wt%，可最大限度地利用 $LiFePO_4$ 本身特有的容量和循环使用特性。

在研磨加工中，从混合加工得来的混合物经历研磨，其中粉碎和混合同时发生，本文的研磨是指用球磨机动力粉碎和混合。至于球磨机，可以选择使用行

星式球磨机、摇摆球磨机或机械熔合机等。

通过研磨得自混合加工的混合物，可将合成用原料和碳材料均匀地混合。此外，如果合成用原料通过研磨粉碎，该合成用原料的比表面积会增加，从而增加合成用原料的接触点，促进后续烧结步骤中的合成反应。

按照本发明，通过研磨含有合成用原料的混合物，按照体积累积频率来看，粒度不小于 3 μm 的粒度分布不超过 22%。将合成用原料的粒度分布设定在上述范围，合成用原料才具有足以产生表面活性的表面积，该表面活性是实现该合成反应所需的。这样，即使烧结温度为低值，例如低于合成用原料熔点的 600℃，反应的效率仍是最佳的。这样，就顺利地实现了 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成。

此外，理想地进行研磨，结果，$LiFePO_4$ 碳复合材料粉末的密度为 2.2 g/cm^3 或更高。通过将合成用原料粉碎到上述所定义的粉末密度，能增加 $LiFePO_4$ 的比表面积以及由此的碳材料与 $LiFePO_4$ 之间的接触面积，从而改善阴极活性材料的电子传导率。

因此，通过研磨含有合成原料的混合物，制造了能够实现高容量非水电解电池 1 的阴极活性材料。

在烧制加工中，烧结研磨加工中得到的研磨混合物。通过烧结该混合物，磷酸锂可以与八水合磷酸铁 I 反应生成 $LiFePO_4$。

$LiFePO_4$ 的合成反应可以用下面的反应式(2)表示:

$$Li_3PO_4+Fe_3(PO_4)_2\bullet nH_2O \rightarrow 3LiFePO_4+nH_2O \quad \ldots(2)$$

其中 n 代表水合数，其为 0 代表无水。在该化学式(2)中，Li_3PO_4 与 $Fe_3(PO_4)_2$ 或其水合物 $Fe_3(PO_4)_2\bullet nH_2O$ 反应，其中 n 代表水合数。

从化学式(2)中可以看出，如果用 $Fe_3(PO_4)_2$ 作为合成用原料，则没有副产物产生。另一方面，如使用 $Fe_3(PO_4)_2\bullet nH_2O$，无毒的水是副产物。

之后，碳酸锂、磷酸二氢胺和醋酸铁 II 作为合成原料，将其按预定比例混合并烧结，通过如下所示的化学反应式(3)合成 $LiFePO_4$。

$$Li_2CO_3+2Fe(CH_3COO)_2+2NH_4H_2PO_4 \rightarrow$$
$$2LiFePO_4+CO_2+H_2O+2NH_3+4CH_3COOH \quad \ldots(3)$$

正象可从反应式(3)中看出的，在用常规的 $LiFePO_4$ 合成方法时，烧结会产生有毒的副产物，如氨或醋酸。因此需要大型设备，如气体收集器来处理这些有毒的副产物，这样就增加了成本。另外，由于大量产生这些副产物，则降低了

$LiFePO_4$的产率。

根据本发明，其中 Li_3PO_4、$Fe_3(PO_4)_2$ 或其水合物 $Fe_3(PO_4)_2 \bullet nH_2O$ 作为合成用原料，n 代表水合数，能制造目标产物 $LiFePO_4$ 而不产生有毒的副产物。换句话说，与常规的制备方法相比，可相当地改善烧结的安全性。此外，虽然此前需要使用加工有毒副产物所需的大型设备，但本发明制备方法仅仅产生水作为副产物，其是无毒的，因此相当地简化了加工步骤，从而使加工设备的尺寸减小。结果，与常规副产物为氨的工艺体系相比，明显降低生产成本。还有，因为仅产生少量副产物，$LiFePO_4$的产量明显提高。

通过上述合成方法，尽管烧结该混合物时的烧结温度可以是 400-900℃，但考虑到该电池的性能，优选为 600℃或其左右。如果烧结温度低于 400℃，其化学反应和结晶都进行得不充分，这就存在合成用原料的杂质相如 Li_3PO_4 中持续不变的危险，从而不能制备均相的 $LiFePO_4$。相反如果烧结温度超过 900℃，结晶进行的过分，结果 $LiFePO_4$ 颗粒尺寸上太粗，从而降低了 $LiFePO_4$ 与碳材料之间的接触面积，致使不可能达到足够的放电容量。

在烧结过程中，合成的 $LiFePO_4$ 碳复合材料中 Fe 是处于二价状态。因此，在合成温度为 600℃这一级温度时，$LiFePO_4$ 碳复合材料中的 Fe 在烧结气氛中氧的作用下，根据下述化学式（4），很快氧化为 Fe^{3+}:

$$6LiFePO_4+3/2O_2 \rightarrow 2Li3Fe2(PO_4)_3+Fe_2O_3 \qquad \ldots(4)$$

结果产生如三价铁化合物的杂质，从而阻碍了 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成。

所以，将惰性气体如氮气或氩气，或还原气体如氢气或一氧化碳，用作烧结气氛。同时将烧结气氛中的氧浓度规定在理想的范围内，在该范围内 $LiFePO_4$ 碳复合材料中的 Fe 不会被氧化，即，以体积计不超过 1012 ppm。通过将烧结气氛中的氧浓度设定为不超过 1012 ppm 体积或更低，可防止甚至在合成温度为 600℃左右时 Fe 被氧化，从而完成 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成。

如果在烧结气氛中氧浓度为 1012 ppm 体积或更高，烧结气氛中氧的量过量，结果在 $LiFePO_4$ 碳复合材料中 Fe 会氧化为 Fe^{3+}，从而产生杂质而阻碍 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成。

至于烧结 $LiFePO_4$ 碳复合材料的取出，烧结 $LiFePO_4$ 碳复合材料的取出温度，即当 $LiFePO_4$ 碳复合材料暴露在气氛中的温度，理想地为 305℃或更低。另一方

面，烧结 $LiFePO_4$ 碳复合材料的取出温度更理想为 204℃或更低。通过将 $LiFePO_4$ 碳复合材料的取出温度设定为 305℃或更低，在该烧结的 $LiFePO_4$ 碳复合材料中，Fe 不会被气氛中的氧氧化，从而防止产生杂质。

如果烧结 $LiFePO_4$ 碳复合材料在没有充分冷却的状态下取出，在 $LiFePO_4$ 碳复合材料中的 Fe 会被气氛中的氧氧化，结果倾向产生杂质。然而，如果 $LiFePO_4$ 碳复合材料冷却的温度太低，会倾向于降低作业效率。

因此，通过设定烧结 $LiFePO_4$ 碳复合材料的取出温度为 305℃或更低，能防止在烧结 $LiFePO_4$ 碳复合材料中 Fe 被气氛中的氧氧化，而因此避免产生杂质，从而保持操作效率并合成具有高率电池所需要特性的 $LiFePO_4$ 碳复合材料。

同时，可在烧结炉中进行烧结状态 $LiFePO_4$ 碳复合材料的冷却。所用的冷却方法可以是自然冷却或强制冷却。然而，如果希望冷却时间更短，即作业效率更高，则理想的是强制冷却。在使用强制冷却的情况下，如果向烧结炉中供应氧气和惰性气体的气体混合物，或仅供应惰性气体，使得烧结炉中的氧气浓度不超过前述的氧气浓度，即体积浓度为 1012 ppm 或更低，这就足够了。

尽管在研磨前加入碳材料，但还可以在研磨后或烧结后加入。

然而，如果在烧结后加入碳材料，则不能实现烧结中的还原效果或阻碍氧化的效果，而碳材料仅用来改善导电性。因此，在烧结后加入碳材料情形中，有必要用其它方式防止 Fe^{3+} 残留。

烧结后添加碳材料时，通过烧结合成的产物不是 $LiFePO_4$ 碳复合材料，而是 $LiFePO_4$。所以，在加入碳材料后，再一次进行经烧结、研磨的合成。通过再次进行研磨，加入的碳材料被粉碎并且更易于附着到 $LiFePO_4$ 表面。通过第二次研磨，$LiFePO_4$ 和碳材料充分地混合在一起，结果，粉碎的碳材料可以均匀地附着在 $LiFePO_4$ 的表面。因此，甚至当烧结后加入碳材料时，也可获得类似在研磨前加入碳材料情形所获得的产品，即 $LiFePO_4$ 碳复合材料。另一方面，能实现类似上述的有价值的效果。

非水电解质二次电池 1——其采用了如上述得到的 $LiFePO_4$ 碳复合材料作为阴极活性材料，可例如，如下制备：

关于阳极 2，将阳极活性材料和粘合剂分散到溶剂中形成浆状阳极混合物。将所生成的阳极混合物均匀涂敷在集流器上并原位干燥，形成阳极活性材料层，来制备阳极 2。作为阳极混合物的粘合剂，可以使用任何合适的已知粘合剂。另

外，可以添加任何所希望的添加剂。也可以将金属锂变成阳极活性材料使用，直接做阳极 2。

至于阴极 4，将作为阴极活性材料的 $LiFePO_4$ 碳复合材料和粘合剂一起分散到溶剂中，制备浆状阴极混合物。把所制备的阴极混合物均匀涂敷在集流器上，并将其原位干燥形成的阴极活性材料层，制成阴极 4。至于阴极活性材料的粘合剂，可以使用任何已知的粘合剂，同时可以在阴极混合物中添加所需要的任何已知添加剂。

通过将电解质盐溶解在非水溶剂中，可以制备该非水电解质。

阳极 2 固定在阳极罩壳 3 中，阴极固定在阴极罩壳 5 中，且由多孔聚丙烯薄膜形成的隔板 6 安放在阳极 2 和阴极 4 之间，非水电解质溶液注射到阳极罩壳 3 和阴极罩壳 5 中。阳极罩壳 3 和阴极罩壳 5 一起填隙防漏，并以中间插上绝缘衬垫 7 来保证安全，由此完成了硬币形非水电解电池 1。

如上述制备的 $LiFePO_4$ 碳复合材料作为阴极活性材料的非水电解电池 1，具有阴极活性材料的高充电比并且电子传导率优良。因此，用该非水电解电池 1，将满意地发生嵌入/脱出锂离子，以致于该电池具有更大的容量。另外，由于 $LiFePO_4$ 固有的优良循环使用特性表现得非常充分，所以该电池可具有更大容量和优良的循环使用特性。

在上述实施方案中，非水电解电池 1 的形状没有特殊的限制，该电池可以是圆柱状、方形，硬币形、或纽扣形，同时其可为薄型或更大的样式。

实施例

以下将在具体试验结果的基础上解释本发明。为了考察本发明的有益效果，合成 $LiFePO_4$ 碳复合材料，并用这样制造的 $LiFePO_4$ 碳复合材料作为阴极活性材料来制备非水电解电池，从而评价其性能。

实施例 1

用以下方法合成作为阴极活性材料的 $LiFePO_4$ 碳复合材料。

首先，Li_3PO_4 和 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 混合在一起，使锂与铁的元素比为 1 ： 1，并且将乙炔黑粉末作为无定形碳材料添加到获得的混合物中，添加量为全部烧结产物的 10 重量%。所生成的混合物和直径均为 10 mm 铝球一起放入直径 100 mm 的铝罐中，使混合物与铝球之间的重量比等于 1 ： 2。该混合物用行星式球磨机研磨。至于该行星式球磨机，使用由 ITO SEISAKUSHO KK 制造的，商品名为 LA-

PO4 的试验用行星式转动罐研磨机，并且在下述条件下研磨该混合物。

具体地，如下进行行星式球磨机的研磨，将样品混合物和每个直径为 10 mm 的铝球装到直径 100 mm 的铝罐中，使样品混合物与铝球的质量比为 1 ： 2，按以下条件进行:

行星式球磨的条件

围绕恒星齿轮的转动半径: 200 mm

围绕恒星齿轮的转数: 250 rpm

行星齿轮自己的转数: 250 rpm

驱动持续时间: 900 分钟。

接着，如下测量经上述研磨的混合物的粒度分布: 首先，将研磨混合物和甲乙酮、甲苯及环己酮组成的溶剂装入小容器(螺旋管小瓶)中。用 MICROTRA 有限公司制造的设备 HRA 将该小容器中的样品进行超声分散，测量该混合物的粒度分布。根据体积累积频率求得用粒度不少于 3 μm 的颗粒表示的粒度分布。

将来自粒度分布测量步骤的混合物装入陶瓷坩埚中，并在维持于氮气氛的电炉内以 600℃ 的温度烧制 5 个小时，制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料。

实施例 2

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 300 分钟。

实施例 3

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 180 分钟。

实施例 4

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 120 分钟。

实施例 5

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 60 分钟。

实施例 6

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 45 分钟。

实施例 7

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 30 分钟.

对比例 1

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 20 分钟.

对比例 2

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 10 分钟.

对比例 3

用和实施例 1 相同的方式制备 $LiFePO_4$ 碳复合材料，不同的是设定该研磨时间，即行星式球磨机的驱动时间为 5 分钟.

对如上获得的产品进行 X 射线衍射分析. 其结果连同根据体积累积频率的用粒度不少于 3 μm 的颗粒表示的粒度分布一起见表 1. 在表 1 中，该粒度分布表示为体积粒度分布. 在表 1 中，将与 JCPDS-No. 401499 中阐述的粉末 X 射线衍射线相匹配，且其中未观察到衍射线的样品产物标记为 0，因为这些样品中出现了 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成. 反之，将与 JCPDS-No. 401499 中阐述的粉末 X 射线衍射线不相匹配的样品产物，或与 JCPDS-No. 401499 中阐述的粉末 X 射线衍射线相匹配但其中观察到其它衍射线的样品产物标记为×.

表 1

	体积粒度分布 (%)	研磨时间 (min)	可合成性
实施例 1	0.6	900	0
实施例 2	1	300	0
实施例 3	3	180	0
实施例 4	6	120	0
实施例 5	14	60	0
实施例 6	17	45	0
实施例 7	22	30	0
对比例 1	29	20	X

对比例 2	35	10	X
对比例 3	59	5	X

从表 1 可以看出，实施例 1-7 的 $LiFePO_4$ 碳复合材料的合成原料中，其中粒度不小于 3μm 颗粒，其粒度分布用体积累积频率表示不大于 22%，其与 JCPDS-No. 401499 中阐述的粉末衍射条纹相匹配，同时没有其它可辨认的衍射线条，这说明，令人满意地实现了 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成。

相反，对比例 1-3 的 $LiFePO_4$ 碳复合材料的合成原料中，其中粒度不小于 3μm 的颗粒，其粒度分布用体积累积频率表示不大于 22%，其与在 JCPDS-No. 401499 中阐述的粉末衍射条纹不相匹配。即使这些对比例与在 JCPDS-No. 401499 中所阐述的粉末衍射条纹相匹配，但仍有可辨认的其它衍射线出现。因此，由对比例 1-3 可以看出，它们还没有实现 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成。

从上面可以看出，通过将粒度不小于 3μm 颗粒的用体积累积频率表示的粒度分布设定为 22%或更小，能增加烧结前样品混合物的表面积，结果，即使烧结温度为 600℃，还是可以令人满意实现 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成。

另一方面，实施例 1-7 与对比例 1-3 的比较说明，合成用原料的粒度分布依赖于研磨时间，因此可以通过控制研磨时间，来制备所需粒度的合成用原料。

使用如上制造的 $LiFePO_4$ 碳复合材料，制备非水电解电池。

实施例 8

将 95 重量份实施例 1 中制备的作为阴极活性材料的 $LiFePO_4$ 碳复合材料，和 5 重量份氟树脂粉末形式的作为粘合剂的聚偏氟乙烯混合在一起，并在压力下模塑成直径 15.5 mm 且厚 0.1 mm 的丸状阴极。

然后，将锂金属箔冲压成和该阴极基本同样的形状，形成阳极。

然后，通过在含有相同体积碳酸亚丙酯和二甲基碳酸酯的溶剂混合物中，以 1 mol/l 浓度溶解 $LiPF_6$，制备非水电解质溶液。

将这样制备的阴极装入阴极罩壳中，同时阳极固定在阳极罩壳中，并将隔离板放在阴极和阳极之间。将非水电解质溶液注射到阴极罩壳和阳极罩壳中。将阳极罩壳和阴极罩壳 5 填隙并紧闭在一起，从而完成直径为 20 mm，且厚为 1.6 mm 的 2016 型硬币状的非水电解电池。

实施例 9

用和实施例 8 相同的方法制备硬币形试验电池，不同的是，使用实施例 8

所获得的产品作为阴极活性材料。

对比例 4

用和实施例 8 相同的方法制备硬币形试验电池，不同的是，使用对比例 1 所获得的产品作为阴极活性材料。

对比例 5

用和实施例 8 相同的方法制备硬币形试验电池，不同的是，使用对比例 2 所获得的产品作为阴极活性材料。

对如上述制备的硬币形试验电池，进行入本文所说明的充电/放电试验，以便评价其初始放电容量。

充电/放电的循环使用特性试验

以恒定的电流对每个试验电池充电，并在电压达到 4.2V 的时间点上，将恒定电流充电切换到恒定电压充电，并使电池电压保持在 4.2V 进行充电。在电流值落到 0.01 mA/cm^2 或更少的时间点上结束充电。然后让每个试验电池放电，在电池电压下降为 2.0 V 的时间点上结束放电。

完成上述的过程为一次循环，进行 50 次循环后，获得第 1 次的放电容量和第 5 次的放电容量。第 50 次循环时的放电容量（C2）与第 1 次循环时的放电容量（C1）之比值，（C2/C1）x 100 作为容量的维持率。其间，在环境温度（25℃）下进行充/放电，这时将电流密度设定在 0.1 mA/cm^2，所得的结果见表 2。

表 2

	体积粒度分布（%）	初始放电容量
实施例 8	0.6	160
实施例 9	22	160
对比例 4	29	87
对比例 5	35	72

从表 2 中可以看出，在实施例 8 和 9 中，使用的阴极活性材料中实现了 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成，初始放电容量是令人满意的。然而，在对比例 4 和 5 中，没有实现 $LiFePO_4$ 碳复合材料的单相合成反应，初始放电容量明显降低，这说明在对比例中制备的 $LiFePO_4$ 碳复合材料不适合做阴极活性材料。可以说，要制备令人满意的适合做阴极活性材料的 $LiFePO_4$ 碳复合材料，在合成 $LiFePO_4$ 碳复合材料的原料中，粒度不小于 3μm 的颗粒用体积累积频率表示的

粒度分布必须为22%或更少。

下面制备聚合物电池，并评价其特性。

实施例10

如下制备凝胶电解质：首先，将其中共聚了6.9 wt%六氟丙烯的聚偏二氟乙烯与非水电解质和二甲基碳酸酯混合，搅拌并溶解成溶胶状电解质溶液。向该溶胶状的电解质溶液中添加0.5 wt%的碳酸亚乙烯酯VC形成凝胶状的电解质溶液。至于非水电解质溶液，使用将碳酸亚乙酯EC和碳酸亚丙酯PC以体积比为6：4混合，并以0.85 mol/kg的比率将$LiPF_6$溶解在所生成的混合物中而获得的溶液。

然后如下制备阴极：首先将95重量份实施例8中制备的$LiFePO_4$碳复合材料，与5重量份用作粘合剂的氟树脂粉末形式的聚偏二氟乙烯混合在一起，再加入N-甲基吡咯，获得一种浆，把该浆涂敷在20μm厚的铝箔，加热下原位干燥，并加压形成阴极涂层薄膜。然后将凝胶状电解质溶液涂敷在阴极涂层薄膜的表面上，并原位干燥除去溶剂。依据电池直径，将所形成的产品冲压为15 mm直径的圆，制备阴极电极。

然后如下制备阳极：首先，将10 wt%的氟树脂粉末，作为粘合剂，混合到石墨粉末中，再加入N-甲基吡咯形成浆状，然后将该浆状物涂敷到铜箔上，加热下原位干燥，并加压形成阳极涂层金属箔。在该阳极涂层金属箔的一个表面上施加凝胶的电解质溶液，并原位干燥除去溶剂。依据电池直径，将所生成的产品冲压为16.5 mm直径为圆，从而制备阳极电极。

由此制备的阴极放在阴极罩壳中，而阳极固定在阳极筒中，并在该阴极和阳极之间设置隔板。将阳极罩壳和阴极罩壳堵缝并可靠联系在一起，从而完成直径和厚度分别为20 mm，1.6 mm的2016型硬币形锂聚合物电池。

让如上述制备的实施例10聚合物电池，进行前述的充/放电循环使用特性试验，以便测定其初始放电容量和循环30次后的容量维持率。

在重复充/放电后，基于容量维持率，评价其充/放电循环使用特性。

以恒定电流对每个试验电池充电，并在电压达到4.2V的时间点上，将恒定电流充电切换到恒定电压充电，并使电池电压保持在4.2V进行充电。在电流值落到0.01 mA/cm^2或更少的时间点上结束充电。然后让每个试验电池放电，在电池电压下降为2.0 V的时间点上结束放电。

完成上述的过程为一次循环，进行30次循环后，获得第1次的放电容量和第30次的放电容量。求出第30次循环时的放电容量（C2）与第1次循环时的放电容量（C1）的比值，（C2/C1）x 100作为容量的维持率。其间，在环境温度（25℃）下进行充/放电，这时将电流密度设定在0.1 mA/cm^2，所得的结果也列于表3。

表3

	体积粒度分布	初始放电容量	30次循环使用后的容量维持率
实施例10	22%	158 mAh/g	95.8%

从表3中可以看出，初始放电容量和循环30次后的容量维持率都显示出令人满意的数值。由此可以看出，根据本发明方法制备的阴极活性材料获得了有益效果，甚至在用凝胶电解质代替非水电解质作为非水电解质溶液的情况下，也例如改善了放电容量和循环使用特性。

图 1

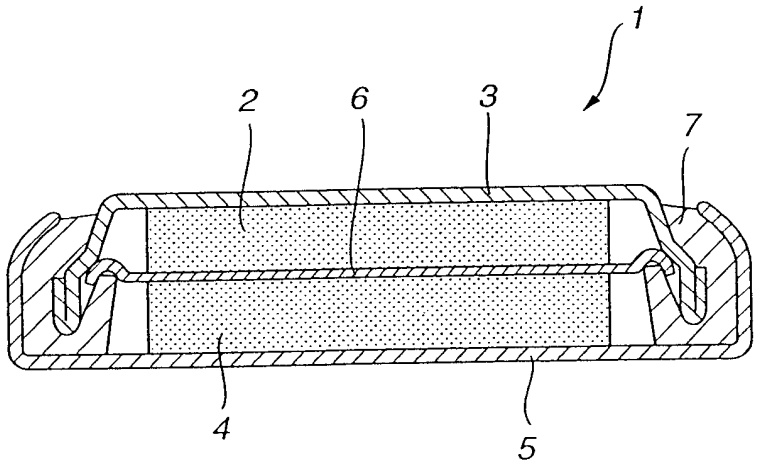
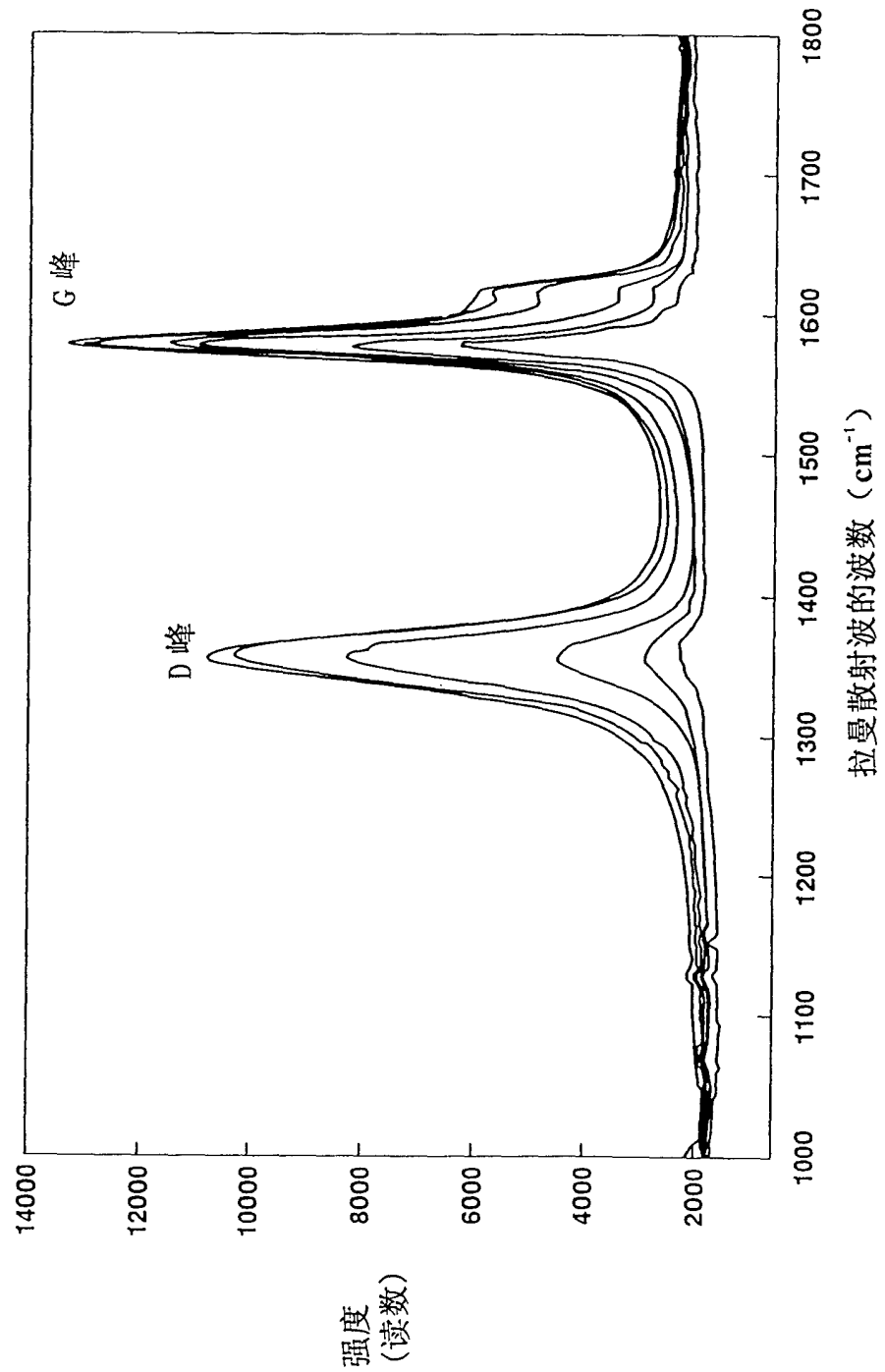


图 2


G 峰
D 峰
强度
(读数)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
拉曼散射波的波数（cm^{-1}）