



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114142003 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(21) 申请号 202111306142.7

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.11.05

H01M 10/058 (2010.01)

(71) 申请人 成都佰思格科技有限公司

地址 611730 四川省成都市高新区天骄路
368号三层B-330室

(72) 发明人 谢皎 王璿

(74) 专利代理机构 北京隆源天恒知识产权代理
有限公司 11473

代理人 孟佳

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/60 (2006.01)

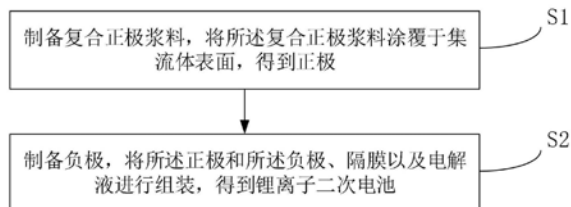
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种复合正极浆料、锂离子二次电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种复合正极浆料、锂离子二次电池及其制备方法,涉及电化学储能技术领域,所述复合正极浆料用于锂离子电池的正极,其包括正极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂,所述正极活性物质包括锂过渡金属氧化物与含钠活性组分。本发明通过在复合正极浆料的正极活性物质中引入锂过渡金属氧化物与含钠活性组分,使得由复合正极浆料制备的正极在锂离子电池的充放电过程中脱出的钠离子与锂离子,能够根据半径不同的特点分别存储于负极材料的不同活性位置,从而提高锂离子电池中负极材料活性点的综合利用率,使得负极具有更高的可逆比容量,提高了电池的首次效率和锂离子二次电池的能量密度。



1. 一种复合正极浆料,用于锂离子电池的正极,其特征在于,包括正极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂,所述正极活性物质包括锂过渡金属氧化物与含钠活性组分。
2. 根据权利要求1所述的复合正极浆料,其特征在于,所述含钠活性组分占所述正极活性物质的重量百分比为5%-30%。
3. 根据权利要求1所述的复合正极浆料,其特征在于,所述锂过渡金属氧化物包括钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸亚铁锂、磷酸钒锂或三元材料中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的复合正极浆料,其特征在于,所述含钠活性组分包括含钠氧化物材料、聚阴离子类材料或普鲁士蓝类材料中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的复合正极浆料,其特征在于,所述正极活性物质、所述导电剂、所述粘结剂和所述溶剂的质量比包括:100:(0.5-5):(0.5-10):(40-150)。
6. 一种锂离子二次电池,其特征在于,包括正极、负极、电解液以及介于所述正极与所述负极之间的隔膜,所述正极包括如权利要求1至5中任一项所述的复合正极浆料。
7. 根据权利要求6所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述负极包括负极活性物质,所述负极活性物质包括人造石墨、天然石墨、中间相炭微球、硬炭、软炭或硅炭中的至少一种。
8. 根据权利要求6所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述隔膜包括聚丙烯微多孔膜、聚乙烯微多孔膜、玻璃纤维毡或三层复合隔膜中的一种。
9. 根据权利要求6所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述电解液包括锂盐、钠盐和非水溶剂;其中,所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟甲基磺酸锂、全氟丁基磺酸锂、铝酸锂、氯铝酸锂、氟代磺酰亚胺锂、氯化锂或碘化锂中的至少一种;所述钠盐包括六氟磷酸钠、四氟硼酸钠、六氟砷酸钠、高氯酸钠、三氟甲基磺酸钠、全氟丁基磺酸钠、氯铝酸钠或氟代磺酰亚胺钠中的至少一种;所述非水溶剂包括含氟环状有机酯、含硫环状有机酯或含不饱和键的环状有机酯中的至少一种。
10. 一种如权利要求6至9中任一项所述的锂离子二次电池的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - 步骤S1:制备复合正极浆料,将所述复合正极浆料涂覆于集流体表面,得到正极;
 - 步骤S2:制备负极,将所述正极和所述负极、隔膜以及电解液进行组装,得到锂离子二次电池。

一种复合正极浆料、锂离子二次电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学储能技术领域,具体而言,涉及一种复合正极浆料、锂离子二次电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 自从上个世纪90年代锂离子电池商业化以来,锂离子电池就以高能量密度、高充放电电压、高能量转换效率、低自放电和无记忆效应等众多优点得以广泛应用。但是,随着技术的进步和消费者需求的提高,以移动电话、笔记本电脑为代表的便携式设备不断向小型化、薄型化方向发展,导致对锂离子电池的能量密度提出了更高的要求。

[0003] 然而,锂离子电池第一次充放电过程中的不可逆容量的损失制约着电池能量密度的提高。现阶段,商品化的锂电池中大多采用锂过渡金属氧化物/炭体系,最常见的为锂过渡金属氧化物/石墨体系;由于锂离子电池在充放电过程中,锂离子只能插入负极材料的层间,使得负极材料活性点的利用率不高,可逆比容量低,导致首次效率较低,因此制约了锂离子二次电池能量密度的提高。

发明内容

[0004] 本发明解决的问题是锂离子电池负极材料活性点的利用率低、可逆比容量低制约锂离子二次电池能量密度提高的问题。

[0005] 为解决上述问题,本发明提供一种复合正极浆料,用于锂离子电池的正极,包括正极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂,所述正极活性物质包括锂过渡金属氧化物与含钠活性组分。

[0006] 进一步地,所述含钠活性组分占所述正极活性物质的重量百分比为5%-30%。

[0007] 进一步地,所述锂过渡金属氧化物包括钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸亚铁锂、磷酸钒锂或三元材料中的至少一种。

[0008] 进一步地,所述含钠活性组分包括含钠氧化物材料、聚阴离子类材料或普鲁士蓝类材料中的至少一种。

[0009] 进一步地,所述正极活性物质、所述导电剂、所述粘结剂和所述溶剂的质量比包括:100:(0.5-5):(0.5-10):(40-150)。

[0010] 本发明所述的复合正极浆料相对于现有技术的优势在于,本发明通过在复合正极浆料的正极活性物质中引入锂过渡金属氧化物与含钠活性组分,使得由复合正极浆料制备的正极在锂离子电池的充放电过程中脱出的钠离子与锂离子,能够根据半径不同的特点分别存储于负极材料的不同活性位置,从而有助于提高锂离子电池中负极材料活性点的综合利用率,使得负极具有更高的可逆比容量,提高了电池的首次效率以及锂离子二次电池的能量密度。同时,本发明通过在复合正极浆料中引入了储量相对丰富的钠元素,减少了锂元素的用量,节约了锂资源,并降低了电池的成本。

[0011] 本发明还提供了一种锂离子二次电池,包括正极、负极、电解液以及介于所述正极

与所述负极之间的隔膜,所述正极包括如上所述的复合正极浆料。

[0012] 进一步地,所述负极包括负极活性物质,所述负极活性物质包括人造石墨、天然石墨、中间相炭微球、硬炭、软炭或硅炭中的至少一种。

[0013] 进一步地,所述隔膜包括聚丙烯微多孔膜、聚乙烯微多孔膜、玻璃纤维毡或三层复合隔膜中的一种。

[0014] 进一步地,所述电解液包括锂盐、钠盐和非水溶剂;其中,所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟甲基磺酸锂、全氟丁基磺酸锂、铝酸锂、氯铝酸锂、氟代磺酰亚胺锂、氯化锂或碘化锂中的至少一种;所述钠盐包括六氟磷酸钠、四氟硼酸钠、六氟砷酸钠、高氯酸钠、三氟甲基磺酸钠、全氟丁基磺酸钠、氯铝酸钠或氟代磺酰亚胺钠中的至少一种;所述非水溶剂包括含氟环状有机酯、含硫环状有机酯或含不饱和键的环状有机酯中的至少一种。

[0015] 本发明所述的锂离子二次电池相对于现有技术的优势与所述复合正极浆料的优势相同,在此不再赘述。

[0016] 本发明还提供了一种锂离子二次电池的制备方法,包括如下步骤:

[0017] 步骤S1:制备复合正极浆料,将所述复合正极浆料涂覆于集流体表面,得到正极;

[0018] 步骤S2:制备负极,将所述正极和所述负极、隔膜以及电解液进行组装,得到锂离子二次电池。

[0019] 本发明所述的锂离子二次电池的制备方法相对于现有技术的优势与所述复合正极浆料的优势相同,在此不再赘述。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例中锂离子二次电池的制备流程图。

具体实施方式

[0021] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更为明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施例做详细的说明。

[0022] 需要说明的是,在本申请实施例的描述中,术语“一些具体的实施例”的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施或实例。而且,描述的具体特征、结构、材料或特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0023] 本发明实施例提供了一种复合正极浆料,用于锂离子电池的正极,包括正极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂,所述正极活性物质包括锂过渡金属氧化物与含钠活性组分。

[0024] 本发明实施例所述的复合正极浆料通过在复合正极浆料的正极活性物质中引入锂过渡金属氧化物与含钠活性组分,使得由复合正极浆料制备的正极在锂离子电池的充放电过程中脱出的钠离子与锂离子,能够根据半径不同的特点分别存储于负极材料的不同活性位置,从而有助于提高锂离子电池中负极材料活性点的综合利用率,使得负极具有更高的可逆比容量,有助于提高电池的首次效率,进而提高锂离子二次电池的能量密度。同时,本发明实施例通过在复合正极浆料中引入了储量相对丰富的钠元素,减少了锂元素用

量,节约了锂资源,并降低了电池的成本。

[0025] 在一些具体的实施例中,所述含钠活性组分占所述正极活性物质的重量百分比为5%-30%。

[0026] 本发明实施例的复合正极浆料利用锂离子与钠离子协同作用来提高电池的首次效率,提高电池的能量密度。但由于钠离子的半径较大,导致钠离子在极片中的迁移速度较慢,若复合正极浆料中含钠活性组分的含量过高,易于造成电池的倍率性能较差,因此控制将含钠活性组分控制在所述正极活性物质的重量百分比的5%-30%,由此,既能兼顾电池的能量密度,又减少对电池的倍率性能的影响。

[0027] 在一些具体的实施例中,所述锂过渡金属氧化物包括钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸亚铁锂、磷酸钒锂或三元材料中的至少一种。由此,材料选取范围广,利于成本控制。

[0028] 在一些具体的实施例中,所述含钠活性组分包括含钠氧化物材料、聚阴离子类材料或普鲁士蓝类材料中的至少一种。

[0029] 本发明实施例中的含钠氧化物材料的结构通式为 $\text{Na}_{x_2}\text{M1O}_2$,M1为过渡金属元素中的至少一种;聚阴离子类材料的结构通式为 $\text{Na}_{x_3}\text{M2}_{y_3}(\text{X}_{a_3}\text{O}_{b_3})_{z_3}\text{Z}_{w_3}$,其中,M2为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ca、Mg、Al、Nb中的至少一种,X为Si、S、P、As、B、Mo、W、Ge中的至少一种;Z为F或者OH, x_3 、 y_3 、 z_3 、 w_3 、 a_3 、 b_3 的取值满足电荷平衡;普鲁士蓝材料的结构通式为 $\text{A}_{x_4}\text{M}_{b_4}[\text{M}(\text{CN})_6]_{y_4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 $0 \leq x_4 \leq 2$, $0 \leq y_4 \leq 1$,A为碱金属离子,M为Mn、Fe中的一种, x_4 、 y_4 、 b_4 的取值满足电荷平衡。

[0030] 在一些具体的实施例中,所述正极活性物质、所述导电剂、所述粘结剂和所述溶剂的质量比包括:100:(0.5-5):(0.5-10):(40-150)。

[0031] 其中,导电剂优选自炭黑、乙炔黑、碳纤维、片状石墨中的至少一种;粘结剂优选聚偏二氟乙烯;溶剂优选氮甲基吡咯烷酮。由此,本发明实施例提供的复合正极浆料,通过一定比例的正极活性物质、导电剂、粘结剂与溶剂的协同作用,使得该复合正极浆料在充电时能够同时提供钠离子与锂离子,从而进一步通过钠离子与锂离子的协同作用,来提高负极材料活性点的综合利用率,提高负极的可逆比容量,提高电池的首次效率,进而提高锂离子二次电池的能量密度。

[0032] 本发明还提供了一种锂离子二次电池,包括正极、负极、电解液以及介于所述正极与所述负极之间的隔膜,所述正极包括如上所述的复合正极浆料。

[0033] 现有技术中,通常采用过渡金属氧化物/炭体系的锂离子二次电池,在充放电过程中,一方面,因锂离子仅能插入负极材料的层间位置,使得负极材料活性点的利用率较低,因此导致负极的可逆比容量较低;另一方面,部分锂离子与电解液反应形成固体电解质膜(SEI膜),损失一部分锂离子,从而降低了电池的能量密度。由此,为了提高效率,减少第一次充电的不可逆容量,行业内采用的普遍方式是负极补锂技术,但该方法存在如下缺陷:因锂的活性很高,需要在隔绝水分的干燥环境中制备,导致工艺复杂,量产的难度极大且成本较高。

[0034] 因此,为提高锂离子二次电池中负极材料活性点的利用率,提高锂离子二次电池的首次效率,本发明通过在锂离子二次电池的正极引入锂过渡金属氧化物与含钠活性组分,其中锂过渡金属氧化物在充放电过程中提供锂离子含钠活性物质在充放电过程中提供钠离子,从而通过锂离子与钠离子两种不同离子在正极与负极之间可逆的嵌入与脱出来实

现能量的存储与释放。

[0035] 本发明实施例中的钠元素与锂元素位于同一主族,二者的化学性质以及物理性质均相似,因此,钠离子与锂离子用于锂离子二次电池时,具有相似的工作原理与储能机理,在锂离子二次电池的正极浆料中引入含钠活性组分,能够保证锂离子二次电池充放电过程的顺利进行;并且,由于锂离子与钠离子的半径不同,钠离子半径大于锂离子半径,将该同时包括钠离子与锂离子的复合正极浆料用于锂离子二次电池时,充电过程中,复合正极浆料同时提供锂离子与钠离子,锂离子与钠离子嵌入负极后,由于二者半径不同,钠离子与锂离子分别存储于负极材料的不同活性位置,从而有助于提高负极材料活性点的综合利用率,使得负极具有更高的可逆比容量,有助于提高电池的首次效率,进而有助于提高锂离子二次电池的能量密度。

[0036] 此外,由于钠离子的半径大于锂离子的半径,充电过程中,锂离子嵌入负极材料的层间位置,而一部分钠离子吸附在负极材料的微孔、缺陷及表面处,从而使得该部分钠离子更易于从负极材料中脱出,进而进一步提高了负极的可逆比容量,有助于提高电池的首次效率,进而有助于提高锂离子二次电池的能量密度。

[0037] 另外,通过在复合正极浆料中引入钠离子,还有助于弥补因生成SEI膜而造成的锂离子损失;同时,由于钠元素的储量相较于锂元素的储量更加丰富,分布更未广泛,钠元素的成本远远低于锂元素的成本;通过在正极浆料中引入钠离子,在保证电池正常充放电、提高电池首次效率、提高电池能量密度的基础上,还有助于减少锂元素的用量,进而节约能源,并降低电池的成本。

[0038] 在一些具体的实施例中,所述负极包括负极活性物质,所述负极活性物质包括人造石墨、天然石墨、中间相炭微球、硬炭、软炭或硅炭中的至少一种。

[0039] 在一些具体的实施例中,所述隔膜包括聚丙烯微多孔膜、聚乙烯微多孔膜、玻璃纤维毡或三层复合隔膜中的一种。

[0040] 在一些具体的实施例中,所述电解液包括锂盐、钠盐和非水溶剂;其中,所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟甲基磺酸锂、全氟丁基磺酸锂、铝酸锂、氯铝酸锂、氟代磺酰亚胺锂、氯化锂或碘化锂中的至少一种;所述钠盐包括六氟磷酸钠、四氟硼酸钠、六氟砷酸钠、高氯酸钠、三氟甲基磺酸钠、全氟丁基磺酸钠、氯铝酸钠或氟代磺酰亚胺钠中的至少一种;所述非水溶剂包括含氟环状有机酯、含硫环状有机酯或含不饱和键的环状有机酯中的至少一种。

[0041] 本发明实施例还提供了一种如上所述的锂离子二次电池的制备方法,包括如下步骤:

[0042] 步骤S1:制备复合正极浆料,将所述复合正极浆料涂覆于集流体表面,得到正极;

[0043] 步骤S2:制备负极,将所述正极和所述负极、隔膜以及电解液进行组装,得到锂离子二次电池。

[0044] 本发明实施例所述的锂离子二次电池的制备方法相对于现有技术的优势与所述复合正极浆料及所述锂离子二次电池相对于现有技术的优势相同,在此不再赘述。

[0045] 实施例1

[0046] 本实施例所述的锂离子二次电池的制备方法,如下所述:

[0047] 步骤S1:采用质量分数为90%的钴酸锂(LiCo₂)与质量分数为10%的铁酸钠基三

元正极材料 ($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 作为正极活性物质,以重量为正极活性物质重量的0.5%的炭黑为导电剂,以重量为正极活性物质重量的10%的聚偏二氟乙烯为粘结剂,以重量为正极活性物质重量的150%的氮甲基吡咯烷酮为溶剂,将上述正极活性物质、导电剂、粘结剂以及溶剂均匀混合,制备复合正极浆料。再将得到的复合正极浆料在 $16\mu\text{m}$ 的铝箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $200\mu\text{m}$;干燥、碾压并切片,得到正极;所得正极的能量密度为 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0048] 步骤S2:采用硬炭为负极活性物质(比容量 $650\text{mAh}/\text{g}$,全电池首次效率75%),制成负极浆料;将负极浆料在 $12\mu\text{m}$ 的铜箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $50\mu\text{m}$,干燥后,得到负极;所得负极的能量密度为 $1.1\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0049] 将所得正极、所得负极以及 $20\mu\text{m}$ 的PE多孔膜为隔膜在湿度受控的环境中,以负极/隔膜/正极卷绕制成极芯后,封装在铝塑膜中,并对极芯进行热封,制成电芯;将电解液注入电芯,并静置,最终得到锂离子二次电池。

[0050] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0051] 对比例1

[0052] 在实施例1的基础上,将步骤S1中的正极活性物质替换为钴酸锂(LiCO_2),其余内容均与实施例1相同。

[0053] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0054] 由此可见,未添加铁酸钠基三元正极材料($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)的正极活性物质的首次放电容量、第一次充电容量以及首次效率均低于添加了含钠活性组分(即铁酸钠基三元正极材料($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$))的锂离子二次电池。由此,复合正极浆料引入含钠活性组分有助于提高锂离子电池中负极材料活性点的综合利用率,使得负极具有更高的可逆比容量,且有助于提高电池的首次效率以及锂离子二次电池的能量密度。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例所述的锂离子二次电池的制备方法,如下所述:

[0057] 步骤S1:采用质量分数为90%的钴酸锂(LiCO_2)与质量分数为10%的铁酸钠基三元正极材料($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)作为正极活性物质,以重量为正极活性物质重量的1%的碳纤维为导电剂,以重量为正极活性物质重量的8%的聚偏二氟乙烯为粘结剂,以重量为正极活性物质重量的120%的氮甲基吡咯烷酮为溶剂,将上述正极活性物质、导电剂、粘结剂以及溶剂均匀混合,制备复合正极浆料。再将得到的复合正极浆料在 $16\mu\text{m}$ 的铝箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $200\mu\text{m}$;干燥、碾压后切片,得到正极;所得正极的能量密度为 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0058] 步骤S2:采用软炭为负极活性物质(比容量 $300\text{mAh}/\text{g}$,全电池首次效率80%),制备负极浆料;将负极浆料在 $12\mu\text{m}$ 的铜箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $100\mu\text{m}$,干燥后,得到负极;所得负极的能量密度为 $1.1\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0059] 将所得正极、所得负极以及 $20\mu\text{m}$ 的PE多孔膜为隔膜,在湿度受控的环境中,以负极/隔膜/正极卷绕制得极芯后,封装在铝塑膜中,并对极芯进行热封,制成电芯;将电解液注入电芯,并静置,得到锂离子二次电池。

[0060] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0061] 对比例2

[0062] 在实施例2的基础上,步骤S1中的正极活性物质替换为钴酸锂(LiCO_2),其余内容均与实施例2相同。

[0063] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0064] 由此可见,未添加铁酸钠基三元正极材料($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)的正极活性物质的首次放电容量、第一次充电容量以及首次效率均低于添加了含钠活性组分(即铁酸钠基三元正极材料($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$))的锂离子二次电池。

[0065] 实施例3

[0066] 本实施例所述的锂离子二次电池的制备方法,如下所述:

[0067] 步骤S1:采用质量分数为95%的三元材料($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)与质量分数为5%的铁酸钠基三元正极材料($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)作为正极活性物质,以重量为正极活性物质重量的2%的乙炔黑为导电剂,以重量为正极活性物质重量的4%的聚偏二氟乙烯为粘结剂,以重量为正极活性物质重量的100%的氮甲基吡咯烷酮为溶剂,将上述正极活性物质、导电剂、粘结剂以及溶剂均匀混合后,制备复合正极浆料;将得到的复合正极浆料在 $16\mu\text{m}$ 的铝箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $200\mu\text{m}$;干燥、碾压后切片,得到正极;所得正极的能量密度为 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0068] 步骤S2:采用软炭为负极活性物质(比容量 $300\text{mAh}/\text{g}$,全电池首次效率80%),制备负极浆料;将负极浆料在 $12\mu\text{m}$ 的铜箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $100\mu\text{m}$,干燥后,得到负极;所得负极的能量密度为 $1.1\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0069] 将所得正极、所得负极以及 $20\mu\text{m}$ 的PE多孔膜为隔膜在湿度受控的环境中以负极/隔膜/正极卷绕制得极芯后,封装在铝塑膜中,对极芯进行热封,制成电芯;将电解液注入电芯,并静置,得到锂离子二次电池。

[0070] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0071] 对比例3

[0072] 在实施例3的基础上,将步骤S1中的正极活性物质替换为三元材料($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$),其余内容均与实施例3相同。

[0073] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0074] 由此可见,未添加铁酸钠基三元正极材料($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)的正极活性物质的首次放电容量、第一次充电容量以及首次效率均低于添加了含钠活性组分(即铁酸钠基三元正极材料($\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$))的锂离子二次电池。

[0075] 实施例4

[0076] 本实施例所述的锂离子二次电池的制备方法,如下所述:

[0077] 步骤S1:采用质量分数为85%的磷酸铁锂(LiFePO_4)与质量分数为15%的磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)作为正极活性物质,以重量为正极活性物质重量的3%的片状石墨为导电剂,以重量为正极活性物质重量的2%的聚偏二氟乙烯为粘结剂,以重量为正极活性物质重量的60%的氮甲基吡咯烷酮为溶剂,将上述正极活性物质、导电剂、粘结剂以及溶剂均匀混合,制备复合正极浆料;将得到的复合正极浆料在 $16\mu\text{m}$ 的铝箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $200\mu\text{m}$;干燥、碾压后切片,得到正极;所得正极的能量密度为 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0078] 步骤S2:采用人造石墨为负极活性物质(比容量 $340\text{mAh}/\text{g}$,全电池首次效率88%),制备负极浆料;将负极浆料在 $12\mu\text{m}$ 的铜箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $80\mu\text{m}$,干燥后,得到负极;所得负极的能量密度为 $1.1\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0079] 将所得正极、所得负极以及 $20\mu\text{m}$ 的PE多孔膜为隔膜,在湿度受控的环境中,以负

极/隔膜/正极卷绕制得极芯后,封装在铝塑膜中,对极芯进行热封,制成电芯;将电解液注入电芯,并静置,得到锂离子二次电池。

[0080] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0081] 对比例4

[0082] 在实施例4的基础上,将步骤S1中的正极活性物质替换为磷酸铁锂(LiFePO_4),其余内容均与实施例4相同。

[0083] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0084] 由此可见,未添加磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)的正极活性物质的首次放电容量、第一次充电容量以及首次效率均低于添加了含钠活性组分(磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$))的锂离子二次电池。

[0085] 实施例5

[0086] 本实施例所述的锂离子二次电池的制备方法,如下所述:

[0087] 步骤S1:采用质量分数为90%的磷酸铁锂(LiFePO_4)与质量分数为30%的磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)作为正极活性物质,以重量为正极活性物质重量的5%的炭黑为导电剂,以重量为正极活性物质重量的0.5%的聚偏二氟乙烯为粘结剂,以重量为正极活性物质重量的40%的氮甲基吡咯烷酮为溶剂,将上述正极活性物质、导电剂、粘结剂以及溶剂均匀混合,制备复合正极浆料;将得到的复合正极浆料浆料在 $16\mu\text{m}$ 的铝箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $200\mu\text{m}$;干燥、碾压后切片,得到正极;所得正极的能量密度为 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0088] 步骤S2:采用硬炭为负极活性物质(比容量 $550\text{mAh}/\text{g}$,全电池首次效率76%),制备负极浆料;将负极浆料在 $12\mu\text{m}$ 的铜箔上双面涂覆,涂覆厚度为 $40\mu\text{m}$,干燥后,得到负极;所得负极的能量密度为 $1.1\text{mAh}/\text{cm}^2$;

[0089] 将所得正极、所得负极以及 $20\mu\text{m}$ 的PE多孔膜为隔膜在湿度受控的环境中,以负极/隔膜/正极卷绕制得极芯后,封装在铝塑膜中,对极芯进行热封,制成电芯;将电解液注入电芯,并静置,得到锂离子二次电池。

[0090] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,并计算首次效率,结果详见表1。

[0091] 对比例5

[0092] 在实施例5的基础上,将步骤S1中的正极活性物质替换为磷酸铁锂(LiFePO_4),其余内容均与实施例5相同。

[0093] 对制备的锂离子二次电池进行电化学性能测试,结果详见表1。

[0094] 由此可见,未添加磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)的正极活性物质的首次放电容量、第一次充电容量以及首次效率均低于添加了含钠活性组分(磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$))的锂离子二次电池。

[0095] 按照以下方法对上述实施例以及对比例制备的电池进行电化学测试:

[0096] 各实施例和对比例所制备的电池设计容量为 450mAh (0.5C 放电)。室温下,将实施例1-3和对比例1-3制得的电池以 $0.2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 充电;电池上限电压 4.2V ,以 $0.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 放电,下限电压 2.5V ;将实施例4、实施例5和对比例4、对比例5制得的电池以 $0.2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 充电;电池上限电压 3.7V ,以 $0.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 放电,下限电压 2.0V ;测定首次充电容量和放电容量,如表1所示。

[0097] 表1

[0098]

	首次放电容量 (mAh)	第一次充电容量 (mAh)	首次效率
实施例1	489	609	80.3%
对比例1	445	591	75.2%
实施例2	473	575	82.3%
对比例2	438	552	79.3%
实施例3	476	564	84.5%
对比例3	439	545	80.5%
实施例4	475	534	89.1%
对比例4	448	511	87.6%
实施例5	496	603	82.6%
对比例5	445	585	75.7%

[0099] 从各实施例与相应对比例的数据对比可知,在其他条件都相同的情况下,采用同时包括锂过渡金属氧化物与含钠活性组分复合正极浆料的电池,比采用单一锂过渡金属氧化物的电池,具有更高的电池首次效率与电池容量;并且,负极活性物质选择硬炭时,首次效率的提升效果更加明显。

[0100] 虽然本发明公开披露如上,但本发明公开的保护范围并非仅限于此。本领域技术人员在不脱离本发明公开的精神和范围的前提下,可进行各种变更与修改,这些变更与修改均将落入本发明的保护范围。

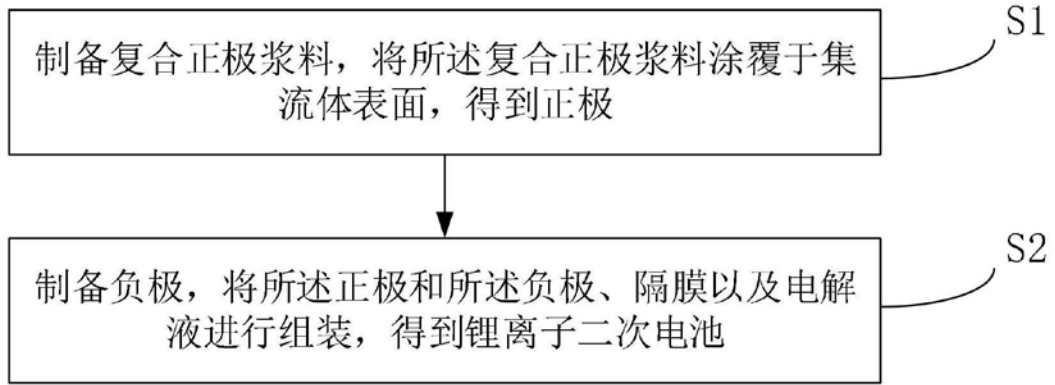


图1