



(21) 申请号 202211255244.5

(22) 申请日 2022.10.13

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115621461 A

(43) 申请公布日 2023.01.17

(73) 专利权人 江苏正力新能电池技术股份有限公司

地址 215500 江苏省苏州市常熟市东南街
道新安江路68号

(72) 发明人 刘双 黄海旭 张业琼 赵会文
李思林

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理
有限公司 11463

专利代理师 梁晓婷

(51) Int.Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 107068972 A, 2017.08.18

CN 111834618 A, 2020.10.27

审查员 陈洁

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种正极补锂剂及其制备方法、正极极片和
电池

(57) 摘要

本发明公开了一种正极补锂剂及其制备方法、正极极片和电池,涉及电池技术领域;该制备方法包括将碳源通过低温气相沉积的方式沉积于正极补锂剂前驱体的表面;正极补锂剂前驱体包括碳氧锂化物。一方面,采用碳源对正极补锂剂前驱体进行改性,不仅能提供补锂效果,保证电池的能量密度,还能有效地降低正极补锂剂的电压窗口,以降低材料的分解电压,从而提高电池的稳定性 and 循环性能;另一方面,改性通过低温化学气相沉积的方式进行,低温气相沉积与低熔点的碳氧锂化物适配,避免了高温处理使材料熔融或化学变化,能保证碳源均匀且稳定地包裹碳氧锂化物的表面,以进一步地保证能降低材料的分解电压,保证电池的稳定性 and 循环性能。

1. 一种正极补锂剂的制备方法,其特征在于,包括:

将碳源通过低温气相沉积的方式沉积于正极补锂剂前驱体的表面;其中,所述正极补锂剂前驱体包括碳氧锂化物,所述碳氧锂化物包括 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 中的至少一者;

所述低温气相沉积在附带冷却装置的化学气相沉积设备的反应室内进行,且所述碳源经过所述反应室内的催化室后形成纳米碳材料并沉积在所述正极补锂剂前驱体的表面;

其中,所述冷却装置的温度为 $-30\sim-20^\circ\text{C}$,所述催化室的温度为 $400-900^\circ\text{C}$,化学气相沉积时间为 $0.5-12\text{h}$ 。

2. 根据权利要求1所述的正极补锂剂的制备方法,其特征在于:

所述冷却装置的温度为 $-30\sim-25^\circ\text{C}$,化学气相沉积时间为 $4-8\text{h}$ 。

3. 根据权利要求1所述的正极补锂剂的制备方法,其特征在于:

所述碳源包括乙醇、甲醇、甲苯、甲烷、乙烯和乙炔中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的正极补锂剂的制备方法,其特征在于,所述正极补锂剂前驱体通过以下步骤制备得到:

将锂盐和有机溶剂混合后得到混合溶液,所述锂盐为碳氧锂化物;

将所述混合溶液依次进行磨砂和干燥。

5. 根据权利要求4所述的正极补锂剂的制备方法,其特征在于:

所述有机溶剂包括乙醇、乙醇、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种;

和/或,所述锂盐和所述有机溶剂质量比为 $1:(0.5-5)$,混合过程中伴随搅拌,且搅拌速度为 $500-1500\text{rpm}$;

和/或,所述磨砂的步骤中,溶液粒度 D_{50} 小于 $2\mu\text{m}$,砂磨频率为 $500-1200\text{Hz}$,砂磨时间为 $6-12\text{h}$;

和/或,所述干燥的步骤中,干燥方式为鼓风干燥或喷雾干燥,干燥温度为 $80-230^\circ\text{C}$,所述干燥时间为 $6-12\text{h}$ 。

6. 一种正极补锂剂,其特征在于,通过权利要求1至5中任一项所述的正极补锂剂的制备方法制备得到。

7. 一种正极极片,其特征在于,包括:

集流体;

正极活性物质层,所述正极活性物质层通过正极活性浆料涂覆于所述集流体的厚度方向的至少一侧并经过冷压和干燥后得到,所述正极活性浆料包括正极活性物质、导电剂、粘结剂、溶剂,以及权利要求1至5中任一项所述的正极补锂剂的制备方法制备得到的正极补锂剂,或权利要求6所述的正极补锂剂。

8. 根据权利要求7所述的正极极片,其特征在于:

在所述正极活性浆料除开所述溶剂的其他成分中,所述正极活性物质的质量占比为 $80-97\%$,所述正极补锂剂的质量占比为 $2-16\%$,所述导电剂和粘结剂的总质量占比 $1-4\%$;

和/或,所述正极活性物质包括镍钴锰酸锂三元材料、磷酸铁锂材料、锰酸锂材料和钴酸锂材料中的至少一种;

和/或,导电剂包括导电炭黑、导电石墨、科琴黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯和气相生长碳纤维中的至少一种;

和/或,所述粘结剂包括聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、苯乙烯进而丁二烯的共聚物中的至少一种;

和/或,所述涂覆方式包括连续涂覆、间隙涂覆或点状涂覆方式中的任一种。

9. 一种电池,其特征在于,包括权利要求8所述的正极极片。

一种正极补锂剂及其制备方法、正极极片和电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体而言,涉及一种正极补锂剂及其制备方法、正极极片和电池。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池在3C、电动汽车和储能领域的广泛应用,进一步提高锂离子电池的能量密度迫在眉睫。然而,由于现有正极材料的首次库伦效率远高于负极材料,并且负极材料表面会在首次充电过程中形成固态电解质膜,这不仅使得正极材料的容量无法完全发挥出来,还会消耗较多的锂离子,最终导致电池整体能量密度降低。为此,需要进行补锂作业,以补充负极材料在形成固态电解质膜过程中所消耗的锂离子。

[0003] 负极补锂是一种常见的补锂方式,一般将锂粉或锂带直接复合在负极极片表面,但是负极补锂工艺繁琐,设备成本较高,生产环境严苛,危险性高,并且均匀性很难控制,导致电池一致性差,难以实际生产应用。为此,现有技术出现了正极补锂。正极补锂是采用正极补锂添加剂对电池正极进行补锂,其相较于负极补锂而言,工艺相对简单。

[0004] 详细地,在正极补锂方案中,如CN109546226A提到补锂物质 Li_5FeO_4 、其残碱值较高,高残碱会与正极粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)发生反应,在浆料搅拌过程中易发生化学凝胶,提升浆料粘度,影响极片的加工。此外,虽然其电芯容量得到明显提升,但同时也造成了补锂物质中非锂源成分的残留,留下更多杂质,造成电芯自放电严重、放电容量下降等问题。如CN112151889A提到的 Li_3N 具有较高的理论克容量,分解后无副产物残留不会影响电池结构和性能,但是 Li_3N 对空气不稳定,对加工环境具有较高要求。

[0005] 为了解决上述问题,现有技术出现了采用碳氧锂化物进行补锂的方案,碳氧锂化物对加工环境要求低,成本相对较低,且安全性优异,是一种优异的正极补锂剂。但是,碳氧锂化物导电性较差,分解电位都比较高(通常在4.4V以上),其需要在首圈充电过程中将电压充至较高的电位才能释放出其容量,才能发挥补锂剂的补锂效果。这使得碳氧锂化物搭配正极材料尤其是三元材料使用时,其充电电压越高,正极结构发生的不可逆变化越大,会严重影响锂离子电池的结构稳定性和循环性能。

[0006] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种分解电压低的正极补锂剂及其制备方法,其能在提供补锂效果,保证电池能量密度的同时,有效地提高电池的稳定性和循环性能。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种正极极片和电池,其包括上述的正极补锂剂。因此,其也具有能量密度高、稳定性高和循环性能高的优点。

[0009] 本发明的实施例是这样实现的:

[0010] 第一方面,本发明提供一种正极补锂剂的制备方法,包括:

[0011] 将碳源通过低温气相沉积的方式沉积于正极补锂剂前驱体的表面;其中,正极补

锂剂前驱体包括碳氧锂化物。

[0012] 在可选的实施方式中,低温气相沉积在附带冷却装置的化学气相沉积设备的反应室内进行,且碳源经过反应室内的催化室后形成纳米碳材料并沉积在正极补锂剂前驱体的表面;

[0013] 其中,冷却装置的温度为 $-30 \sim -20^{\circ}\text{C}$,催化室的温度为 $300-1000^{\circ}\text{C}$,化学气相沉积时间为 $0.5-12\text{h}$ 。

[0014] 在可选的实施方式中,冷却装置的温度为 $-30 \sim -25^{\circ}\text{C}$,催化室的温度为 $400-900^{\circ}\text{C}$,化学气相沉积时间为 $4-8\text{h}$ 。

[0015] 在可选的实施方式中,碳氧锂化物包括 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 和 Li_2CO_3 中的至少一者;

[0016] 和/或,

[0017] 碳源包括乙醇、甲醇、甲苯、甲烷、乙烯和乙炔中的至少一种。

[0018] 在可选的实施方式中,正极补锂剂前驱体通过以下步骤制备得到:

[0019] 将锂盐和有机溶剂混合后得到混合溶液,锂盐为碳氧锂化物;

[0020] 将混合溶液依次进行磨砂和干燥。

[0021] 在可选的实施方式中,有机溶剂包括乙醇、乙二醇、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种;

[0022] 和/或,锂盐和有机溶剂质量比为 $1:(0.5-5)$,混合过程中伴随搅拌,且搅拌速度为 $500-1500\text{rpm}$;

[0023] 和/或,磨砂的步骤中,溶液粒度 D_{50} 小于 $2\mu\text{m}$,砂磨频率为 $500-1200\text{Hz}$,砂磨时间为 $6-12\text{h}$;

[0024] 和/或,干燥的步骤中,干燥方式为鼓风干燥或喷雾干燥,干燥温度为 $80-230^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $6-12\text{h}$ 。

[0025] 第二方面,本发明提供一种正极补锂剂,通过前述实施方式中任一项的正极补锂剂的制备方法制备得到。

[0026] 第三方面,本发明提供一种正极极片,包括:

[0027] 集流体;

[0028] 正极活性物质层,正极活性物质层通过正极活性浆料涂覆于集流体的厚度方向的至少一侧并经过冷压和干燥后得到,正极活性浆料包括正极活性物质、导电剂、粘结剂、溶剂,以及前述实施方式中任一项的正极补锂剂的制备方法制备得到的正极补锂剂,或前述实施方式的正极补锂剂。

[0029] 在可选的实施方式中,在正极活性浆料除开溶剂的其他成分中,正极活性物质的质量占比为 $80-97\%$,正极补锂剂的质量占比为 $2-16\%$,导电剂和粘结剂的总质量占比 $1-4\%$;

[0030] 和/或,正极活性物质包括镍钴锰酸锂三元材料、磷酸铁锂材料、锰酸锂材料和钴酸锂材料中的至少一种;

[0031] 和/或,导电剂包括导电炭黑、导电石墨、科琴黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯和气相生长碳纤维中的至少一种;

[0032] 和/或,粘结剂包括聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、苯乙烯进而丁二烯的共聚物中的至少一种;

[0033] 和/或,涂覆方式包括连续涂覆、间隙涂覆或点状涂覆方式中的任一种。

[0034] 第四方面,本发明提供一种电池,包括前述实施方式的正极极片。

[0035] 本发明的实施例至少具有以下优点或有益效果:

[0036] 本发明的实施例提供的正极补锂剂的制备方法包括将碳源通过低温气相沉积的方式沉积于正极补锂剂前驱体的表面;其中,正极补锂剂前驱体包括碳氧锂化物。一方面,采用碳源对正极补锂剂前驱体进行改性,不仅能提供补锂效果,保证电池的能量密度,还能有效地降低正极补锂剂的电压窗口,以降低材料的分解电压,从而提高电池的稳定性和循环性能;另一方面,改性通过低温化学气相沉积的方式进行,低温气相沉积与低熔点的碳氧锂化物适配,避免了高温处理使材料熔融或化学变化,能保证碳源均匀且稳定地包裹碳氧锂化物的表面,以进一步地保证能降低材料的分解电压,保证电池的稳定性和循环性能。

[0037] 本发明的实施例提供了的正极极片和电池,其包括上述的正极补锂剂。因此,其也具有能量密度高、稳定性高和循环性能高的优点。

具体实施方式

[0038] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0039] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0040] 现有技术中,为了保证电池的能量密度,通常需要采用补锂的方式补充负极在首次充电形成固态电解质膜过程所消耗的锂离子。补锂常见的方式有负极补锂和正极补锂,由于工艺更简单,正极补锂被经常使用,碳氧锂化物对加工环境要求低,成本相对较低,且安全性优异,是一种优异的正极补锂剂。但是,碳氧锂化物导电性较差,分解电位都比较高(通常在4.4V以上),其需要在首圈充电过程中将电压充至较高的电位才能释放出其容量,才能发挥补锂剂的补锂效果。这使得碳氧锂化物搭配正极材料尤其是三元材料使用时,其充电电压越高,正极结构发生的不可逆变化越大,会严重影响锂离子电池的结构稳定性和循环性能。

[0041] 有鉴于此,本实施例提供了一种正极补锂剂及其制备方法、正极极片和电池,其通过对碳氧锂化物进行改性,能稳定降低碳氧锂化物的分解电压,以能减少使用过程中正极结构的变化,以能在提高电池能量密度的同时,有效地提高电池的稳定性和循环性能。下面对正极补锂剂及其制备方法、正极极片和电池进行详细地介绍。

[0042] 本发明的实施例提供了一种正极补锂剂,其通过以下方法制备得到:将碳源通过低温气相沉积的方式沉积于正极补锂剂前驱体的表面;其中,正极补锂剂前驱体包括碳氧锂化物。

[0043] 采用上述方法进行制备正极补锂剂具有以下效果:

[0044] (1) 正极补锂剂使用的碳氧锂化物来源易得,碱性低,对使用环境要求低,能减少制造成本。

[0045] (2) 碳氧锂化物填充在正极极片中的正极补锂剂经过化成后,正极补锂剂分解为 Li^+ 和 CO_2 ,其中分解的 Li^+ 能补充负极在首次充放电时形成SEI膜所消耗的锂离子,以能提高

电池的首效和能量密度,提高电池的寿命。同时,碳氧锂化物分解的副产物为 CO_2 ,其在化成过程中可通过负压去除,不会为电池带来负面影响。并且, CO_2 去除后正极材料会形成微孔结构,微孔结构更利于电解液的浸润,可提高电池的倍率性能。

[0046] (3) 采用碳源对正极补锂剂前驱体进行改性,不仅能提供补锂效果,保证电池的能量密度,还能有效地降低正极补锂剂的电压窗口,以降低材料的分解电压,从而提高电池的稳定性和循环性能。

[0047] (4) 改性通过低温化学气相沉积的方式进行,低温气相沉积与低熔点的碳氧锂化物适配,避免了高温处理使材料熔融或化学变化,能保证碳源均匀且稳定地包裹碳氧锂化物的表面,以进一步地保证能降低材料的分解电压,保证电池的稳定性和循环性能。

[0048] 需要说明的是,在本发明的实施例中,低温化学气相沉积是在附带冷却装置的化学气相沉积设备的反应室内进行。其中,碳源经过反应室内的催化室后形成纳米碳材料并沉积在正极补锂剂前驱体的表面。冷却装置的温度为 $-30 \sim -20^\circ\text{C}$,催化室的温度为 $300-1000^\circ\text{C}$,化学气相沉积时间为 $0.5-12\text{h}$,催化室为催化剂对碳源进行分解加热的场所,能产生易于沉积的纳米碳材料,从而便于在气相沉积中将碳源沉积到碳氧锂化物的表面,达到对碳氧锂化物进行改性的目的,其中,催化室内的催化剂可选择为纳米金属颗粒,例如铁、钴、镍等。冷却装置的设置利于保证经过催化室后形成的纳米碳材料能在低温下进行气相沉积。

[0049] 由于碳氧锂化物熔点低,若处理的温度较高,尤其是采用包覆的方式进行高温处理时容易破坏其结构,使得补锂作业效果差,甚至无法正常进行。因而,在本发明的实施例中,通过冷却装置的设置,能有效地降低沉积温度,将沉积温度控制在较低范围内,既可以与低熔点的碳氧锂化物适配,避免了高温处理使材料熔融或化学变化,又能保证碳源均匀且稳定地包裹碳氧锂化物的表面,从而能进一步地保证能降低材料的分解电压,保证电池的稳定性和循环性能。

[0050] 作为可选的方案,在本实施例中,冷却装置的温度为 $-30 \sim -25^\circ\text{C}$,催化室的温度为 $400-900^\circ\text{C}$,化学气相沉积时间为 $4-8\text{h}$ 。将冷却温度和催化温度控制在此范围内,能进一步地减少材料的结构和化学变化,能保证沉积效果,有效地降低材料的分解电压,以有效地提高电池的稳定性和循环性能。

[0051] 还需要说明的是,在本实施例中,碳氧锂化物可选择为 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 和 Li_2CO_3 中的至少一者。上述碳氧锂化物在化成过程中减少了正极活性物质中 Li^+ 的消耗,为负极SEI膜的形成提供了活性锂,并且其分解后无副产物残留,在空气中稳定,易于加工,且使得正极材料呈多孔状,利于电解液的浸润,能有效地提高电池的循环性能和倍率性能。

[0052] 与之对应,碳源包括乙醇、甲醇、甲苯、甲烷、乙烯和乙炔中的至少一种。碳源包覆在碳氧锂化物的表面,能有效地改性碳氧锂化物,以降低正极补锂剂的电压窗口,以充分保证电池的循环性能和稳定性。同时,碳源的加入,可降低导电剂的使用比例,以能减少极化,进一步地提高电池的循环性能,延长电池的使用寿命。

[0053] 作为可选的方案,在本发明的实施例中,正极补锂剂前驱体通过以下步骤制备得到:将锂盐和有机溶剂混合后得到混合溶液,锂盐为碳氧锂化物;将混合溶液依次进行磨砂和干燥。通过磨砂和干燥能得到细小颗粒的碳氧锂化物,以能减小碳源包覆后正极补锂剂的颗粒尺寸,以能保证补锂效果,提高电池的循环性能和倍率性能。

[0054] 详细地,有机溶剂包括乙醇、乙二醇、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。且锂盐和有机溶剂质量比为1:(0.5-5),混合过程中伴随搅拌,且搅拌速度为500-1500rpm,搅拌能提高溶液的均匀度。磨砂的步骤中,溶液粒度D50小于2 μ m,砂磨频率为500-1200Hz,砂磨时间为6-12h,磨砂能减小颗粒的尺寸。干燥的步骤中,干燥方式为鼓风干燥或喷雾干燥,干燥温度为80-230 $^{\circ}$ C,干燥时间为6-12h,干燥的温度较低,能保证碳氧锂化物结构的稳定性,以能保证补锂效果,保证通过碳源沉积包覆后有效地降低材料的分解电压,保证电池的循环性能和稳定性。

[0055] 本发明的实施例还提供了一种正极极片,包括:集流体和正极活性物质层。其中,集流体可选择为铝箔。正极活性物质层通过正极活性浆料涂覆于集流体的厚度方向的至少一侧并经过冷压和干燥后得到,示例性地,集流体的两侧均设置有正极活性物质层。涂覆方式包括连续涂覆、间隙涂覆或点状涂覆方式中的任一种。示例性地,可采用丝网印刷、凹版涂覆、挤压涂覆、转移涂覆中的至少一种方式。

[0056] 且具体地,正极活性浆料包括正极活性物质、导电剂、粘结剂、溶剂,以及上述的正极补锂剂。其中,正极活性物质包括镍钴锰酸锂三元材料、磷酸铁锂材料、锰酸锂材料和钴酸锂材料中的至少一种,三元材料既可以为一般的三元材料,也可以是包覆或掺杂或改性后的三元材料,同理,磷酸铁锂、锰酸锂以及钴酸锂材料也可以为包覆、掺杂或改性后的材料,示例性地,本发明的实施例以磷酸铁锂材料为例进行说明。导电剂包括导电炭黑、导电石墨、科琴黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯和气相生长碳纤维中的至少一种,示例性地,本发明的实施例选择为导电炭黑。粘结剂包括聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、苯乙烯进而丁二烯的共聚物中的至少一种。示例性地,本发明的实施例选择为聚偏氟乙烯。溶剂可选择为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0057] 由于该正极极片通过上述的正极补锂剂制备得到,因此该正极极片也具有能提高电池的循环性能、稳定性以及能量密度的作用。

[0058] 作为可选的方案,在正极活性浆料除开溶剂的其他成分中,正极活性物质的质量占比为80-97%,正极补锂剂的质量占比为2-16%,导电剂和粘结剂的总质量占比1%-4%,示例性地,以正极活性浆料的占比为例,导电剂的用量可选择为0.5%-2%,粘结剂的用量也可以选择为0.5-2%。通过上述正极补锂剂的设置,使得正极活性浆料中导电剂的用量大幅降低,能节约成本。且通过上述正极补锂剂的设置,能在补锂提高电池能量密度的同时,保证电池的循环性能和稳定性。

[0059] 需要说明的是,在上述过程中,正极极片的制备过程具体包括先将正极活性物质、正极补锂剂、导电剂和粘结剂按照使用比例混合,然后分散到溶剂中,混合均匀后得到正极活性浆料。将正极活性浆料涂覆于集流体后经过冷压和干燥后得到正极极片。

[0060] 本发明的实施例还提供了一种电池,其包括壳体、正极极片、隔离膜、负极极片以及电解液。其中,正极极片、隔离膜以及负极极片层叠设置后进行叠片或卷绕后形成裸电芯,然后将裸电芯装入壳体,并注入电解液后得到电池。其中,电池既可以为软包电池,也可以为方形电池,也可以为扣式电池或圆柱电池。本发明的实施例以软包电池为例进行说明,在制备形成软包电池的过程中,壳体选择为铝塑膜。由于该电池通过上述的正极极片制备得到。因此,该电池也具有能量密度高、循环性能好,稳定性高的优点。

[0061] 详细地,负极极片通常包括集流体和设置于集流体沿厚度方向的至少一个侧表面

的负极活性物质层。负极活性物质层通过负极活性浆料涂覆在集流体后经过冷压和干燥后得到。其中,负极活性浆料通常包括负极活性物质、导电剂、粘结剂以及溶剂。负极活性物质可选用人造石墨、天然石墨、硅单质Si、硅氧化物($\text{SiO}_x, 0 < x < 2$)、锡单质Sn、钛酸锂等中的至少一种。集流体可以是包括但不限于金属箔等,更具体可以是包括但不限于铜箔等。导电剂可选择为导电炭黑、导电石墨、科琴黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯和气相生长碳纤维中的至少一种,粘结剂可选择为丁苯橡胶,溶剂可选择为去离子水或NPM。还可以根据需求加入分散剂羟甲基纤维素钠(CMC)。隔离膜可以是本领域各种适用于锂离子电池隔膜的材料,可以是包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、芳纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯和天然纤维中的一种或多种的组合。电解液可选择为六氟磷酸锂等电解液。

[0062] 作为可选的方案,在负极活性浆料中,负极活性物质、导电剂、粘结剂用量比可选择为90-97%、1%-5%以及1%-5%,可根据需求进行调整。

[0063] 下面通过具体的实施例、对比例以及实验例对上述正极补锂剂制备得到的电池的性能和有益效果进行详细地介绍:

[0064] 实施例1

[0065] 本实施例提供了一种电池,其通过以下方式制备得到:

[0066] S1:正极补锂剂的制备,其具体包括以下步骤:

[0067] S11:将锂盐 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和有机溶剂N-甲基吡咯烷酮混合后得到混合溶液;锂盐和有机溶剂质量比为1:2,混合过程中伴随搅拌,且搅拌速度为500-1500rpm;

[0068] S12:将混合溶液依次进行磨砂和干燥后得到正极补锂剂前驱体;磨砂的步骤中,溶液粒度D50小于 $2\mu\text{m}$,磨砂频率为1000Hz,磨砂时间为10h;干燥的步骤中,干燥方式为鼓风干燥或喷雾干燥,干燥温度为 200°C ,干燥时间为10h;

[0069] S13:将正极补锂剂前驱体放置于容器中,再将容器置于附带冷却装置的化学气相沉积设备中,然后将乙醇通入化学气相沉积设备的反应室,将反应室中碳源经催化室以使所述的碳材料沉积在所述的预处理正极补锂剂,得到正极补锂剂;其中冷却装置温度为 -25°C ,催化室的温度为 600°C ,化学气相沉积时间为8h。

[0070] S2:正极极片的制备,且具体包括以下步骤:

[0071] 将磷酸铁锂、正极补锂剂、导电剂和聚偏氟乙烯按质量比为93:5:1:1分散到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合得到正极活性浆料,并涂覆于涂炭层集流体的两侧,并进行冷压和烘干得到正极极片。

[0072] S3:电池的制备,且具体包括以下步骤:

[0073] 将正极极片、负极极片和隔离膜卷绕形成裸电芯,装入铝塑膜中,注入电解液,得到锂离子电池。

[0074] 实施例2

[0075] 本实施例提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:

[0076] 在步骤S11中,锂盐为 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 。

[0077] 实施例3

[0078] 本实施例提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:

[0079] 在步骤S11中,锂盐为 Li_2CO_3 。

- [0080] 实施例4
- [0081] 本实施例提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0082] 在步骤S13中,冷却装置的冷却温度为-20℃,化学气相沉积的时间为10h。
- [0083] 实施例5
- [0084] 本实施例提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0085] 在步骤S13中,冷却装置的冷却温度为-30℃,化学气相沉积的时间为12h。
- [0086] 实施例6
- [0087] 本实施例提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0088] 在步骤S13中,催化室的温度100℃,化学气相沉积的时间为8h。
- [0089] 实施例7
- [0090] 本实施例提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0091] 在步骤S13中,催化室的温度800℃,化学气相沉积的时间为8h。
- [0092] 实施例8
- [0093] 本实施例提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0094] 在步骤S13中,催化室的温度400℃,化学气相沉积的时间为8h。
- [0095] 实施例9
- [0096] 本实施例提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0097] 在步骤S13中,催化室的温度300℃,化学气相沉积的时间为12h。
- [0098] 对比例1
- [0099] 对比例1提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0100] 无步骤S1的改性过程,在步骤S2中,正极补锂剂选择为 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。
- [0101] 对比例2
- [0102] 对比例2提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0103] 无步骤S1的改性过程,在步骤S2中,正极补锂剂选择为 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 。
- [0104] 对比例3
- [0105] 对比例3提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0106] 无步骤S1的改性过程,在步骤S2中,正极补锂剂选择为 Li_2CO_3 。
- [0107] 对比例4
- [0108] 对比例4提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0109] 无步骤S1的改性过程,在步骤S2中,无正极补锂剂的成分,且导电剂的含量相应增加。
- [0110] 对比例5
- [0111] 对比例5提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0112] 在步骤S13中,冷却装置的冷却温度为-40℃,化学气相沉积的时间为12h。
- [0113] 对比例6
- [0114] 对比例6提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:
- [0115] 在步骤S13中,冷却装置的冷却温度为-10℃,化学气相沉积的时间为6h。
- [0116] 对比例7
- [0117] 对比例7提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:

[0118] 在步骤S13中,催化室的温度100°C,化学气相沉积的时间为15h。

[0119] 对比例8

[0120] 对比例8提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:

[0121] 在步骤S13中,催化室的温度1100°C,化学气相沉积的时间为2h。

[0122] 对比例9

[0123] 对比例9提供的电池,与实施例1提供的电池的制备方法的区别在于:

[0124] 在步骤S13中,催化室的温度1200°C,化学气相沉积的时间为2h。

[0125] 实验例1

[0126] 对实施例1-9以及对比例1-9提供的电池的正极补锂剂的分解电位测试,将补锂剂、粘结剂(PVDF)、导电剂(Super P)按质量比90:5:5溶于溶剂(NMP)中,混合搅拌均匀制成浆料,然后将浆料均匀涂布在正极集流体铝箔上,烘干后得到正极片;将正极片与锂片组装成扣电半电池静置后以0.2mV/s扫速下在2.7-4.8V范围内进行CV测试,补锂剂最强反应峰对应的电压即为分解电位,测试结果如表1所示。

[0127] 表1.分解电位测试

项目	正极活性物质	正极补锂剂种类	分解电位(V)	冷却温度(°C)	催化温度(°C)
实施例1	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.10	-25	600
实施例2	磷酸铁锂	Li ₂ C ₄ O ₄	4.15	-25	600
实施例3	磷酸铁锂	Li ₂ CO ₃	4.20	-25	600
实施例4	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.25	-20	600
实施例5	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.05	-30	600
实施例6	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.35	-25	1000
实施例7	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.2	-25	800
实施例8	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.15	-25	400
[0128] 实施例9	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.35	-25	300
对比例1	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄ (无改性)	4.50	-25	600
对比例2	磷酸铁锂	Li ₂ C ₄ O ₄ (无改性)	4.62	-25	600
对比例3	磷酸铁锂	Li ₂ CO ₃ (无改性)	4.71	-25	600
对比例4	磷酸铁锂	/	/	-25	600
对比例5	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.35	-40	600
对比例6	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.45	-10	600
对比例7	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.5	-25	100
对比例8	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.5	-25	1100
对比例9	磷酸铁锂	Li ₂ C ₂ O ₄	4.55	-25	1200

[0129] 根据表1中实施例1-9与对比例1-9的数据对比可知,本发明的实施例提供的改性

后的正极补锂剂能有效地降低材料的分解电位,以能提高电池的循环性能和稳定性。根据实施例1-3的数据的相互对比,以及对比例1-3的数据的相互对比,以及实施例1-3与对比例1-3的对比可知,经过碳源在低温下改性后的材料的分解电位更低,更能提高电池的循环性能和稳定性。同时, Li_2CO_3 的分解电位大于 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的分解电位, $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的分解电位大于 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分解电位,因此优选采用 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为制备正极补锂剂的锂盐。根据实施例1、实施例4和实施例5,以及对比例5和对比例6的对比可知,当冷却装置的冷却温度在-30至-20°C之间时,尤其是在-30至-25°C之间时,材料的分解电位下降得更多,更利于提高电池的稳定性和循环性能,当冷却装置的冷却温度不在-30至-20°C之间时,虽然也能一定程度降低材料的分解电位,但效果差于在-30至-20°C之间时的效果。根据实施例1、实施例7-9,以及对比例7-9的对比可知,当催化温度在300-1000°C之间时,尤其是在400-900°C之间时,材料的分解电位下降得更多,更利于提高电池的稳定性和循环性能,当催化温度低于300和高于1200°C其降低材料分解电位的效应则不明显,效果差于在300-1000°C之间时的情况。

[0130] 实验例2

[0131] 对实施例1-9以及对比例1-9提供的电池的在1000次循环后的容量保持率进行测试,循环性能测试:经过化成后的电芯,在25°C的环境中,放电后进行一次充电和放电,在1C的充电电流下恒流充电至电压3.65V后在3.65V恒定电压下充电截止电流为0.05C,静置15min后在1C的放电电流下进行恒流放电到2.0V,记录首次循环的放电容量记为C1;而后进行1000次的充电和放电循环,记录第1000次循环的放电容量C1000, $C1000/C1 \times 100\%$ 记为电芯的1000个循环的放电容量保持率,测试结果如表2所示。

[0132] 表2.1000次循环后的容量保持率

[0133]

项目	正极活性物质	正极补锂剂种类	1000次循环后的容量保持率	冷却温度(°C)	催化温度(°C)
实施例1	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	98%	-25	600
实施例2	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$	96%	-25	600
实施例3	磷酸铁锂	Li_2CO_3	92%	-25	600
实施例4	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	94%	-20	600
实施例5	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	98%	-30	600
实施例6	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	95%	-25	1000
实施例7	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	97%	-25	800
实施例8	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	97%	-25	400

[0134]	实施例 9	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	95%	-25	300
	对比例 1	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (无改性)	88%	-25	600
	对比例 2	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (无改性)	82%	-25	600
	对比例 3	磷酸铁锂	Li_2CO_3 (无改性)	80%	-25	600
	对比例 4	磷酸铁锂	/	75%	-25	600
	对比例 5	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	93%	-40	600
	对比例 6	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	91%	-10	600
	对比例 7	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	88%	-25	100
	对比例 8	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	92%	-25	1100
	对比例 9	磷酸铁锂	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	89%	-25	1200

[0135] 根据表1中实施例1-9与对比例1-9的数据对比可知,本发明的实施例提供的改性后的正极补锂剂能有效地提高电池的循环性能和稳定性。根据实施例1-3的数据的相互对比,以及对比例1-3的数据的相互对比,以及实施例1-3与对比例1-3的对比可知,经过碳源在低温下改性后的材料的分解电位更低,更能提高电池的循环性能和稳定性。同时, Li_2CO_3 的分解电位大于 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的分解电位, $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的分解电位大于 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分解电位,因此优选采用 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为制备正极补锂剂的锂盐。根据实施例1、实施例4和实施例5,以及对比例5和对比例6的对比可知,当冷却装置的冷却温度在-30至-20°C之间时,尤其是在-30至-25°C之间时,更利于提高电池的稳定性和循环性能,当冷却装置的冷却温度不在-30至-20°C之间时,虽然也能一定程度提高循环性能,但效果差于在-30至-20°C之间时的效果。根据实施例1、实施例7-9,以及对比例7-9的对比可知,当催化温度在300-1000°C之间时,尤其是在400-900°C之间时,更利于提高电池的稳定性和循环性能,当催化温度低于300和高于1200°C其循环性能的改善效果不明显,效果差于在300-1000°C之间时的情况。

[0136] 综上,一方面,本发明的实施例采用碳源对正极补锂剂前驱体进行改性,不仅能提供补锂效果,保证电池的能量密度,还能有效地降低正极补锂剂的电压窗口,以降低材料的分解电压,从而提高电池的稳定性和循环性能;另一方面,本发明的实施例改性通过低温化学气相沉积的方式进行,低温气相沉积与低熔点的碳氧锂化物适配,避免了高温处理使材料熔融或化学变化,能保证碳源均匀且稳定地包裹碳氧锂化物的表面,以进一步地保证能降低材料的分解电压,保证电池的稳定性和循环性能。

[0137] 综上所述,本发明的实施例提供的分解电压低正极补锂剂及其制备方法,其能在提供补锂效果,保证电池能量密度的同时,有效地提高电池的稳定性和循环性能。本发明的实施例提供的正极极片和电池,其包括上述的正极补锂剂。因此,其也具有能量密度高、稳定性高和循环性能高的优点。

[0138] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。