

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410015400.6

[51] Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年9月19日

[11] 授权公告号 CN 100338800C

[22] 申请日 2004.2.17

[21] 申请号 200410015400.6

[73] 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇  
延安路比亚迪工业园

[72] 发明人 姜占锋 董俊卿 刘会权

[56] 参考文献

JP2000-149948A 2000.5.30

CN1262532A 2000.8.9

CN1459131A 2003.11.26

CN1289462A 2001.3.28

CN1296305A 2001.5.23

JP2000-100433A 2000.4.7

审查员 钟毓

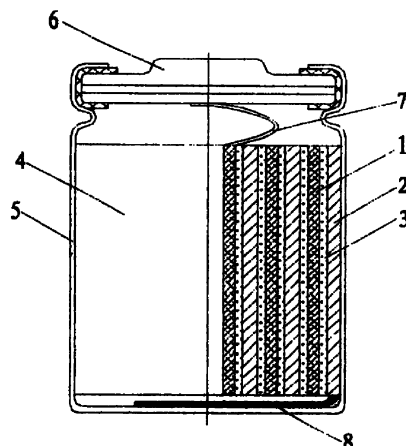
权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种锂电池正极及其制备方法以及锂离子二次电池

[57] 摘要

本发明提供了一种成本低廉、高温下循环容量提高了的锂电池正极及其制备方法，以及使用这种正极的锂离子二次电池。这种锂离子二次电池正极包括集电体、涂布在该集电体上的一次涂敷层和涂布在该一次涂敷层上的二次涂敷层，而该一次涂敷层的活性材料选自尖晶石型锰酸锂、尖晶石型锰酸锂衍生物中的至少一种，该二次涂敷层的活性材料选自钴酸锂、钴酸锂衍生物、镍酸锂、镍酸锂衍生物中的至少一种。



1. 一种锂离子二次电池正极，它包括：

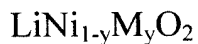
集电体；

涂布在所述集电体上的一次涂敷层；

涂布在所述一次涂敷层上的二次涂敷层，

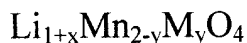
所述的一次涂敷层的活性材料选自尖晶石型锰酸锂、尖晶石型锰酸锂衍生物中的至少一种，所述的二次涂敷层的活性材料选自钴酸锂、钴酸锂衍生物、镍酸锂、镍酸锂衍生物中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的正极，其中所述的一次涂敷层单面厚度为 0.02 ~ 0.15mm，所述的二次涂敷层单面厚度为 0.06 ~ 0.01mm。
3. 根据权利要求 2 所述的正极，其中所述的一次涂敷层单面厚度为 0.05 ~ 0.12mm，所述的二次涂敷层单面厚度为 0.04 ~ 0.02mm。
4. 根据权利要求 1 所述的正极，其中所述的一次涂敷层单面厚度和二次涂敷层单面厚度之和为 0.08 ~ 0.20mm。
5. 根据权利要求 4 所述的正极，其中所述的一次涂敷层单面厚度和二次涂敷层单面厚度之和为 0.10 ~ 0.16mm。
6. 根据权利要求 1 所述的正极，其中所述的二次涂敷层的活性材料选自下面式所表示的锂化合物，或它们的混合物：



式中， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 为选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Al 中的至少一种元素。

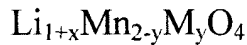
7. 根据权利要求 1 所述的正极，其中所述的一次涂敷层中的活性材料选自下面式所表示的锂化合物：



式中， $-0.15 \leq x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 为选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Cr、

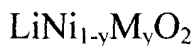
Fe、Co、Ni、Cu、Al中的至少一种元素。

8. 一种制备如权利1至7中任一项所述正极的方法，该方法包括：对集电体进行一次涂布得到覆有一次涂敷层的电极，烘干后，对一次涂敷层进行二次涂布得到覆有二次涂敷层的电极，烘干、压片得到正极，所述的一次涂布所用的活性材料选自下面式所表示的锂化合物：



式中， $-0.15 \leq x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ，M为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Al中的至少一种元素；

所述的二次涂布所用的活性材料选自下面式所表示的锂化合物，或它们的混合物：



式中， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ，M为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Al中的至少一种元素。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述的涂布方法包括拉浆法、喷涂法和粉刷法中的一种。
10. 一种锂离子二次电池，包括：正极、负极以及置于所述正极和负极之间的隔膜和电解质，其中，

正极包括：

集电体；

涂布在所述集电体上的一次涂敷层；

涂布在所述一次涂敷层上的二次涂敷层，

所述的一次涂敷层的活性材料选自尖晶石型锰酸锂、尖晶石型锰酸锂衍生物中的至少一种，所述的二次涂敷层的活性材料选自钴酸锂、钴酸锂衍生物、镍酸锂、镍酸锂衍生物中的至少一种。

11. 根据权利要求10所述的锂离子二次电池，其中所述的一次涂敷层单面厚度为0.02~0.15mm，所述的二次涂敷层单面厚度为0.06~0.01mm。

12. 根据权利要求 11 所述的锂离子二次电池, 其中所述的一次涂敷层单面厚度为 0.05 ~ 0.12mm, 所述的二次涂敷层单面厚度为 0.04 ~ 0.02mm。
13. 根据权利要求 11 所述的锂离子二次电池, 其中所述的一次涂敷层单面厚度和二次涂敷层单面厚度之和为 0.08 ~ 0.20mm。
14. 根据权利要求 12 或 13 所述的锂离子二次电池, 其中所述的一次涂敷层单面厚度和二次涂敷层单面厚度之和为 0.10 ~ 0.16mm。
15. 根据权利要求 10 所述的锂离子二次电池, 其中所述的正极是按下列方法制备的,  
该方法包括: 对集电体进行一次涂布得到覆有一次涂敷层的电极, 烘干后, 对一次涂敷层进行二次涂布得到覆有二次涂敷层的电极, 所述的一次涂布所用的活性材料选自尖晶石型锰酸锂、尖晶石型锰酸锂衍生物中的至少一种, 所述的二次涂布所用的活性材料选自钴酸锂、钴酸锂衍生物、镍酸锂、镍酸锂衍生物中的至少一种。
16. 根据权利要求 10 所述的锂离子二次电池, 其中所述的正极、负极及隔膜是采用卷绕式或层叠式来构成电极芯体。

## 一种锂电池正极及其制备方法以及锂离子二次电池

### 【技术领域】

本发明涉及一种成本低廉、高温下循环容量提高了的锂电池正极及其制备方法，以及使用这种正极的锂离子二次电池。

### 【背景技术】

近年来，随着能源、环境等方面的需求，电动汽车和电动自行车等环保交通工具受到了关注，一部分正在实用化。作为电动交通工具的能源提供者，电池必须拥有大容量和好的循环性能，锂离子二次电池以其电压高、重量轻、无记忆效应、循环寿命长和无环境污染等优点被越来越多的人接纳。

对于可充电锂电池的正极活性材料，使用嵌入或释放锂离子的硫属化合物，其典型正极活性材料包括  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) 及  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。

在这些材料中，钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 和镍酸锂 ( $\text{LiNiO}_2$ ) 等具有较高的放电比容量，表现出较强的实用性，在电池市场中是可以接受的，目前大多数市场上购买到的锂离子二次电池均使用  $\text{LiCoO}_2$  作为正极活性材料，但其价格是相当昂贵的，在资源方面存在储量有限的问题。而且其充电状态下的分解温度低，热稳定性差。

锰元素含量丰富、锰基正极活性材料例如含锂氧化物（尖晶石型锰酸锂， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）容易制备，价格便宜，而且对环境无害，其充电状态下的热稳定性高。相对其他正极活性材料，尖晶石型锰酸锂材料从成本、资源、安全性能等几个方面都能够满足动力电池的要求，但在高温下（ $60^\circ\text{C}$ ）容量衰减的问题严重限制了锰酸锂工业化应用。

尖晶石型锰酸锂材料在高温下容量迅速衰减的主要原因有 Mn 的溶解、Jahn-Teller 效应和锂离子脱嵌/嵌入时带来的晶胞体积变化等。

尖晶石型锰酸锂材料颗粒表面容易发生歧化反应  $[\text{2Mn}^{3+}(\text{solid}) \rightarrow \text{Mn}^{4+}(\text{solid}) + \text{Mn}^{2+}(\text{solution})]$ ， $\text{Mn}^{2+}$  溶解于电解液中，进

而在负极还原生成 Mn 沉积在负极表面。Mn 的溶解流失除了会引起尖晶石结构的不稳定外，还会加速  $H^+$  离子同  $Li^+$  离子置换形成质子化相  $Li_{1-2y}Mn_{2-y}O_4$ ，使得材料只能部分地嵌入/脱嵌锂，并且还增加了极化，导致容量的下降。

尖晶石型锰酸锂中 Mn 的电子组态为  $d^4$ ，由于这些 d 电子不均匀占据着八面体场作用下分裂的 d 轨道上，导致氧八面体偏离球对称性，畸变为变形的八面体构型，即发生了所谓的 Jahn-Teller 效应。

在尖晶石型锰酸锂于 3V 低压嵌入 Li 为  $Li_{1+x}Mn_2O_4$ （过放电）时此效应特别明显，导致其由立方晶系由四方晶系的转化。由于两相共存时结构不相容，导致电极材料粒子间电接触不良，锂离子扩散困难。由立方相向四方相地转变所引起的体积变化也导致了容量地损失。

试验证明，Mn 的溶解和 Jahn-Teller 效应都主要发生在材料放电接近结束时（Mn 平均化合价处于 +3.5 左右），此时在极片表面的尖晶石型锰酸锂颗粒表面容易发生局部过放电，导致此处的 Mn 的化合价低于 +3.5，极易发生 Mn 的溶解和 Jahn-Teller 效应，高温下循环会加剧这个两个导致容量衰减的主要过程。

### 【发明内容】

本发明的目的在于，提供一种成本低廉、高温循环性能优良的锂离子二次电池正极。

本发明的另一目的在于，提供这种锂离子二次电池正极的制备方法。

本发明的再一目的在于，提供一种配备这种正极的成本低廉、高温循环性能优良的锂离子二次电池。

本发明的目的是通过如下技术方案来实现的：

一种锂离子二次电池正极包括集电体、涂布在该集电体上的一次涂敷层和涂布在该一次涂敷层上的二次涂敷层，而该一次涂敷层的活性材料选自尖晶石型锰酸锂、尖晶石型锰酸锂衍生物中的至少一种，该二次涂敷层的活性材料选自钴酸锂、钴酸锂衍生物、镍酸锂、镍酸锂衍生物中的至少一种。

制备锂离子二次电池正极的方法包括：对集电体进行一次涂布得到覆有一次涂敷层的电极，烘干后，对一次涂敷层进行二次涂布得到覆有二次涂敷层的电极，烘干、压片得到正极，该一次涂布所用的活性材料选自尖晶石型锰酸锂、尖晶石型锰酸锂衍生物中的至少一种，该二次涂布所用的活性材料选自钴酸锂、钴酸锂衍生物、镍酸锂、镍酸锂衍生物中的至少一种。

一种锂离子二次电池包括正极、负极以及置于所述正极和负极之间的隔膜和电解质，其中，所述正极采用根据本发明技术方案制得的正极。

与现有技术相比，本发明的优点在于，本发明使用了锰基正极活性材料作为正极活性物质，其得到的正极及锂离子二次电池成本低廉。

本发明的另一个优点在于，本发明使用钴酸锂或其衍生物、镍酸锂或其衍生物或它们的混合物来覆盖尖晶石型锰酸锂，从而将过放电区域与尖晶石型锰酸锂材料隔离开，避免尖晶石型锰酸锂颗粒表面的局部过放电，就可以有效的减少 Mn 溶解和 Jahn-Teller 效应的发生，克服了该材料在高温下容量的迅速衰减的问题。

#### 【附图说明】

图 1 为本发明实施方案的锂离子二次电池的局部剖面示意图。

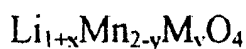
图中：正极片 1 负极片 2 隔膜 3 电极群 4 电池壳 5 电池盖 6 引出端子 7 引出端子 8

#### 【具体实施方式】

下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细描述：

本发明中，

一次涂布中所用的正极活性材料尖晶石型锰酸锂、尖晶石型锰酸锂衍生物包括选自下面式所表示的锂化合物，可以选择市售产品或通过公知方法制备：



式中， $-0.15 \leq x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 为选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Al 中的至少一种元素。本发明实例中采用的

一次涂布所用的正极活性材料是  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiMn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ ，而且，应当理解，对于符合结构式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  的其他尖晶石型锰酸锂衍生物或其混合物也同样适用。

二次涂布中所用的正极活性材料选自下面式所表示的锂化合物，或它们的混合物，可以选择市售产品或通过公知方法制备：



式中， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 为选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Al 中的至少一种元素。本发明实例中采用的二次涂布中所用的正极活性材料是  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ，而且，可以理解的是，对于符合结构式  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  或  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  的其他钴酸锂衍生物、镍酸锂衍生物或其混合物也同样适用。

本发明实施方案的含有正极活性材料组合物的一次涂布浆料和二次涂布浆料均是将粘合剂溶解于溶剂并加入正极活性材料搅拌混合而制备的，搅拌速度控制为 300 ~ 6000rpm，搅拌时间控制为 0.2 ~ 10 小时。该溶剂包括常规正极活性材料组合物中常用的任何溶剂，如 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、无水乙醇等，本发明实例中采用的是 N-甲基-2-吡咯烷酮。在本发明中，溶剂和正极活性材料的含量不是严格的，但应足以提供适宜的粘度，以便组合物能够容易的涂布在集电体上。所述的粘合剂包括常规正极活性材料组合物中常用的任何粘合剂，如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等含氟树脂以及聚乙烯、聚乙烯醇等，只要该粘合剂能够溶解于所使用的溶剂中，本发明实例中采用的是聚偏二氟乙烯。

本发明实施方案的正极活性材料组合物还包括强化电池导电性的导电剂，该导电剂包括改善正极活性材料组合物导电性的任何常用导电剂，如碳黑、石墨类碳材料等，本发明实例中采用的是乙炔黑。

本发明中，承载含有正极活性材料组合物的一次涂布浆料的集电体可以由任何在锂电池环境中显惰性的导电材料制成，可以是铝箔、不锈钢箔、镍箔，形状可以是筛网状、箔状，本发明实例中采用的是



铝箔。

将含有正极活性材料组合物的一次涂布浆料涂布在集电极双面上，得到覆有一次涂敷层的电极，烘干后，对一次涂敷层进行二次涂布得到覆有二次涂敷层的电极，烘干、压片后裁成要求的尺寸得到正极。一次涂布单面厚度控制在 0.02 ~ 0.15mm，优选为 0.05 ~ 0.12mm。二次涂布单面厚度控制在 0.06 ~ 0.01mm，优选为 0.04 ~ 0.02mm。正极活性材料层的涂布厚度可以根据要获得的电池类型来控制。进行二次涂布时，二次涂敷层若设定控制单面厚度小于 0.02mm，则对一次涂布得到的极片先进行压片处理，再进行二次涂布。本发明实例中的涂布方式均采用的是拉浆式，根据本发明的原理不难理解涂布方式也可采用喷涂式或粉刷涂布等方式。

本发明中，要有效利用尖晶石型锰酸锂材料的成本低廉、资源丰富、安全性能好等优点，因此不能过少使用尖晶石型锰酸锂材料。另外，如果尖晶石型锰酸锂材料使用过多，极片在二次涂布后厚度会过大，不利于电解液对极片的彻底浸润和锂离子的迁移。因此，在一次涂布时，最好将单面厚度控制在 0.02 ~ 0.15mm，优选为 0.05 ~ 0.12mm。

同样，在二次涂布时，如果厚度过薄，无法完全覆盖尖晶石型锰酸锂材料，起不到避免尖晶石型锰酸锂不发生局部过充的作用；如果过厚，一方面造成二次涂布使用的材料增多，增大了电池成本，另一方面会造成正极极片过厚，不利于电解液的彻底浸润和锂离子的迁移。本发明中，将二次涂布单层厚度控制在 0.06 ~ 0.01mm，优选为 0.04 ~ 0.02mm。

结合上述，为了使电池的电性能总体达到一个优良的状态，正极上的一次涂敷层单面厚度和二次涂敷层单面厚度之和也应适中，如果过薄，正极活性物质敷料量少，则电池的容量就会偏低；如果过厚，不利于电解液对极片的彻底浸润和锂离子的迁移，影响电性能。因此，将一次涂敷层单面厚度和二次涂敷层单面厚度之和控制在 0.08 ~ 0.20mm，优选为 0.10 ~ 0.16mm。

在二次涂布时，烘干之前浆料中的溶剂对一次涂布的尖晶石型锰酸锂有溶解作用，从而造成第一次和第二次涂敷层界面处有一小层的尖晶石型锰酸锂和钴酸锂或镍酸锂的混合物。在使用中二次涂敷层的

厚度应该超过该混合物层，才能保证正极极片表面没有尖晶石型锰酸锂颗粒的存在。因此在二次涂敷层较薄时，需要将一次涂布得到的极片进行压片处理，以减小尖晶石型锰酸锂颗粒的间距，增大颗粒间的结合力，从而减少被二次涂布时浆料中溶剂溶解的量，减小尖晶石型锰酸锂和钴酸锂或镍酸锂的混合层的厚度。本发明中要求二次涂敷层单面厚度小于 0.02mm 时，需要对一次涂布得到的极片进行压片处理；如果二次涂敷层单面厚度不小于 0.02mm，对一次涂布得到的极片进行压片处理不是必要的步骤，但为了达到更佳的电性能，最好进行压片处理。

制备本发明锂离子二次电池，所述的负极由负极活性材料和相应的粘合剂、分散剂、溶剂混合搅拌，形成浆料，涂布在集电体上并烘干、压片制得。所述负极活性材料包括常规负极活性材料组合中常用的任何负极活性材料，可以使用金属锂、锂合金或能嵌入/释出锂离子的材料等；能嵌入/释出锂离子的材料，如天然石墨、人造石墨、焦炭、碳黑、热解碳、碳纤维和有机聚合物的焙烧产物；和硫族化合物，如可以在比正极中更低的电位下嵌入/释出锂离子的氧化物和硫化物；含碳材料，主要由石墨材料（如天然石墨和人造石墨）组成的含碳材料是合适的，本发明实例中采用的是天然石墨。所述的粘合剂包括常规负极活性材料组合中常用的粘合剂，可以是聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等含氟树脂以及聚乙烯、聚乙烯醇，本发明实例中采用的是聚偏二氟乙烯；分散剂可以是纤维素；溶剂包括常规负极活性材料组合中使用的常规溶剂，可以是 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、无水乙醇、去离子水，本发明实例中采用的是 N-甲基-2-吡咯烷酮。作为用于负极的集电体，可以是铜箔、不锈钢箔、镍箔，形状可以是筛网状、箔状，本发明实例中采用的是铜箔。

制备本发明锂离子二次电池，所述的电解液是非水系电解液。对其中的电解质，可使用通常的非水电解液使用的电解质盐，例如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_2\text{SO}_3$  等锂盐，从氧化稳定性角度考虑，最好选用  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ ，本发明实例中采用的是六氟磷酸锂  $\text{LiPF}_6$ 。所用溶剂为有机溶剂，可以是乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、

碳酸二乙酯、1,1-或1,2-二甲氧乙烷、1,2-二乙氧乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、苯甲醚、乙醚、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、丙腈、氯腈、乙酸乙酯中的一种或几种，本发明实例中采用的是乙烯碳酸酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯的混合有机溶剂。

制备本发明锂离子二次电池，所述的隔膜可以是无纺布、合成树脂微孔膜，优先使用合成树脂微孔膜，其中又以聚烯烃类微孔膜为优，具体有聚乙烯微孔膜、聚丙烯微孔膜、聚乙烯聚丙烯复合微孔膜，本发明实例中采用的是聚乙烯、聚丙烯复合隔膜纸。

将上述的正极与负极、电解液及隔膜按层叠式或卷绕式装配成的锂离子二次电池，具有成本低廉、热稳定性好、高温下容量衰减小等优点。

图1示出了根据本发明实施方案通过上述方法制备的正极1按卷绕方式装配成的锂离子二次电池。包括正极1、负极2、隔膜3构成的电极群4及电解液共同收纳于电池壳5内，由电池盖6密封，电极1带有一个引出端子7与电池盖6连接，负极2带有一个引出端子8与电池壳5连接，以进行电流的输出。但是，应当理解，可以使用本发明实施方案的正极1构成其他锂电池。

下面结合实例对本发明作进一步的说明。

### 【实施例1】

使用公知方法制备尖晶石型锰酸锂  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和钴酸锂  $\text{LiCoO}_2$ 。

将95%重量的尖晶石型锰酸锂，采用2%重量的聚偏二氟乙烯PVDF为粘合剂，3%重量的乙炔黑为导电剂，N-甲基-2-吡咯烷酮NMP为溶剂，搅拌速度控制为1000rpm，时间控制为4小时，混合均匀，制得一次涂布所用的正极浆料。

将钴酸锂代替上述尖晶石型锰酸锂，其他过程和用量不变，制得二次涂布所用的正极浆料。

进行一次涂布，使用尖晶石型锰酸锂浆料，采用拉浆方式，单层拉浆厚度控制在0.115mm，烘干后压片。

将一次涂布后的极片进行二次涂布，使用钴酸锂浆料，采用拉浆方式，单层拉浆厚度控制在0.005mm，烘干、压片、裁成指定尺寸，得到正极极片。

将94%重量的天然石墨、5%重量的粘合剂聚偏二氟乙烯PVDF, 1%重量的分散剂纤维素, 溶剂N-甲基-2-吡咯烷酮NMP搅拌混合均匀、涂布、烘干、压片, 裁成指定尺寸后制得电池负极片。

制备卷绕式锂离子二次电池, 采用上述正极片, 负极片, 电解质为六氟磷酸锂  $\text{LiPF}_6$ , 溶剂为乙烯碳酸酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯的混合有机溶剂, 浓度为1摩尔/升, 隔膜纸为聚乙烯、聚丙烯复合隔膜纸。

### 【实施例2】

本实施例中一次涂敷单层厚度为0.105mm, 二次涂敷单层厚度为0.1mm。除此之外, 其他过程与实施例1保持一致。

### 【实施例3】

本实施例中一次涂敷单层厚度为0.105mm, 一次涂敷后不压片, 二次涂敷单层厚度为0.01mm。除此之外, 其他过程与实施例1保持一致。

### 【实施例4】

本实施例中一次涂敷单层厚度为0.10mm, 二次涂敷单层厚度为0.02mm。除此之外, 其他过程与实施例1保持一致。

### 【实施例5】

本实施例中一次涂敷单层厚度为0.10mm, 一次涂敷后不压片, 二次涂敷单层厚度为0.02mm。除此之外, 其他过程与实施例1保持一致。

### 【实施例6】

本实施例中一次涂敷单层厚度为0.08mm, 一次涂敷后不压片, 二次涂敷单层厚度为0.04mm。除此之外, 其他过程与实施例1保持一致。

### 【实施例7】

本实施例中一次涂敷单层厚度为0.06mm, 一次涂敷后不压片, 二次涂敷单层厚度为0.06mm。除此之外, 其他过程与实施例1保持一致。

### 【实施例8】

按公知方法合成钴酸锂衍生物  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  材料，代替实施例 5 中使用的钴酸锂材料。除此之外，其他过程与实施例 5 保持一致。

#### 【实施例 9】

按公知方法制备镍酸锂衍生物  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  材料，替代实施例 5 中使用的钴酸锂材料。除此之外，其他过程与实施例 5 保持一致。

#### 【实施例 10】

按公知方法合成锰酸锂衍生物  $\text{LiMn}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$  材料，代替实施例 5 中使用的尖晶石型锰酸锂材料。除此之外，其他过程与实施例 5 保持一致。

#### 【比较例】

本对比例中只使用尖晶石型锰酸锂进行单次拉浆，单面拉浆厚度为 0.12mm。除此之外，其他过程与实施例 1 保持一致。

#### 【测试】

对实施例及比较例的电池进行性能测试，如下：

高温循环：在 60℃ 下，以 1C 速率（充电和放电速率）的电流充电至 4.2V 然后在以 1C 速率的电流放电至 3.0V 称为一次循环，获得的放电容量为本次循环的容量，单位为 mAh；

100 次高温循环容量保持率（第 100 次高温循环的放电容量/首次高温循环放电容量）×100%，单位为 %；

负极是否有锰沉积：将进行过 100 次高温循环的电池解剖，取出负极片，干燥后使用 X 射线能谱仪检测，观察是否有 Mn 沉积在负极片上。

测试结果见表 1。

表 1

| 序号    | 一次涂敷单层厚度/mm | 二次涂敷单层厚度/mm | 一次涂敷后是否压片 | 100 次高温循环容量保持率/% | 负极是否有锰沉积 |
|-------|-------------|-------------|-----------|------------------|----------|
| 实施例 1 | 0.115       | 0.005       | 是         | 57               | 多        |
| 实施例 2 | 0.110       | 0.010       | 是         | 72               | 少量       |
| 实施例 3 | 0.110       | 0.010       | 否         | 81               | 未检出      |
| 实施例 4 | 0.100       | 0.020       | 是         | 85               | 未检出      |

|        |       |       |   |    |     |
|--------|-------|-------|---|----|-----|
| 实施例 5  | 0.100 | 0.020 | 否 | 86 | 未检出 |
| 实施例 6  | 0.080 | 0.040 | 否 | 86 | 未检出 |
| 实施例 7  | 0.060 | 0.060 | 否 | 85 | 未检出 |
| 实施例 8  | 0.100 | 0.020 | 否 | 86 | 未检出 |
| 实施例 9  | 0.100 | 0.020 | 否 | 84 | 未检出 |
| 实施例 10 | 0.100 | 0.020 | 否 | 87 | 未检出 |
| 对比例    | 0.120 | 0     |   | 22 | 大量  |

由表 1 可以看出，当二次涂敷层单层厚度大于 0.01mm 后，尤其是厚度大于 0.02mm 后，能够大大减少负极表面 Mn 的沉积量，高温下容量衰减率大大降低，但是随着二次涂敷层单层厚度的增大，二次涂敷所使用的浆料就增多，增加了电池的成本，因此本发明要求一次涂敷单面厚度控制在 0.02~0.15mm，优选为 0.05~0.12mm；二次涂敷单面厚度控制在 0.01~0.06mm，优选为 0.02~0.04mm。本发明实施例中一次涂敷层单面厚度和二次涂敷层单面厚度之和为 0.120mm。其实，把一次涂敷层单面厚度和二次涂敷层单面厚度之和控制在 0.08~0.20mm 都是合适的，在 0.10~0.16mm 是更佳的。

另外，当二次涂敷层厚度较小时，如果一次涂敷后不压片，在负极表面仍能检测到 Mn 的存在，因此本发明要求如果二次涂敷单面厚度小于 0.02mm，需要对一次涂敷得到的极片进行压片处理；如果二次涂敷单面厚度不小于 0.02mm，对一次涂敷得到的极片进行压片处理不是必要的步骤。

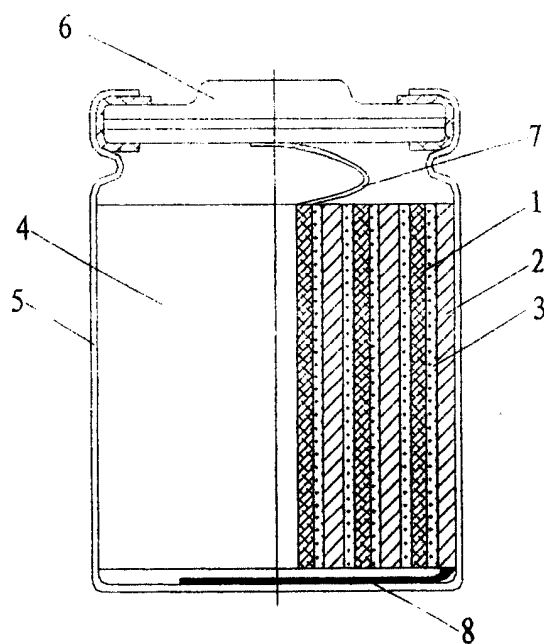


图 1