



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109004175 B

(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201810162493.7

H01M 4/136(2010.01)

(22)申请日 2018.02.26

H01M 4/36(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/525(2010.01)

申请公布号 CN 109004175 A

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

(43)申请公布日 2018.12.14

H01M 4/58(2010.01)

(73)专利权人 宁德新能源科技有限公司

H01M 4/62(2006.01)

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/42(2006.01)

(72)发明人 张晓振 杨帆 屈长明 苏义松
林超旺 钟华炜

(56)对比文件

KR 101792750 B1,2017.10.31

(74)专利代理机构 北京德恒律治知识产权代理
有限公司 11409

审查员 见姬

代理人 章社杲 卢军峰

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

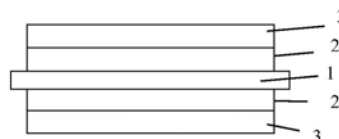
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

正极极片和锂离子电池

(57)摘要

本申请提供了正极极片和锂离子电池,正极极片包括:集流体;第一活性物质层,包括第一活性物质;以及第二活性物质层;其中,第一活性物质层设置于集流体与第二活性物质层之间,第一活性物质层包括第一活性物质,第一活性物质选自改性三元正极材料、改性磷酸铁锂组成的组合中的至少一种。本申请的正极极片有助于提升锂离子电池的热稳定性能,热稳定性能的提升能够使锂离子电池在发生内短路时降低热失控出现的比例,从而提升锂离子电池的安全性能。



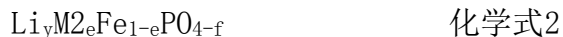
1. 一种正极极片,包括:

集流体;

第一活性物质层,包括第一活性物质;以及

第二活性物质层,包括第二活性物质;

其中,所述第一活性物质层设置于所述集流体与所述第二活性物质层之间,所述第一活性物质包括选自化学式2表示的化合物:



其中M2表示选自铝(Al)、镁(Mg)、钛(Ti)、锆(Zr)、钙(Ca)、锰(Mn)、锗(Ge)、锡(Sn)、硒(Se)、碲(Te)和铋(Bi)中的至少一种,y、e和f值分别在以下范围内: $0.9 \leq y \leq 1.1$ 、 $0 < e \leq 0.01$ 、 $-0.1 \leq f \leq 0.1$,

其中,所述第一活性物质层设置在所述集流体的至少一个表面上,

基于所述化学式2表示的化合物的总重量,所述M2中的任一元素的含量均在10~3000ppm范围内,

所述第二活性物质选自钴酸锂、过渡金属元素掺杂的钴酸锂、金属氧化物包覆的钴酸锂中的至少一种及其组合。

2. 根据权利要求1所述的正极极片,其中,所述化学式2表示的化合物为碳包覆的化合物。

3. 一种锂离子电池,包括根据权利要求1-2中任一项所述的正极极片。

正极极片和锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及电池,更具体地,涉及正极极片和锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池已伴随着科技的进步及环保要求的提高进入了我们日常的生活。随着锂离子电池的大量普及,在用户端偶尔会出现因外力刺破锂离子电池导致的安全问题,其安全性能越来越受到人们的重视,尤其是一些手机爆炸事件的持续发酵,使得包括使用者、售后端及锂离子电池生产厂商都对锂离子电池的安全性能提出了新的要求。

[0003] 目前改善锂离子电池安全的方法都是以牺牲锂离子电池的能量密度为代价,因此,急需提供一种在较高能量密度的条件下,能够显著提高锂离子电池安全性能的技术手段。

发明内容

[0004] 为了提升锂离子电池的安全性,本申请提供了正极极片和包括该正极极片的锂离子电池,提升了锂离子电池整体的热稳定性能,而热稳定性能的提升能够使锂离子电池在发生内短路时降低热失控出现的比例,从而提升锂离子电池的安全性能。

[0005] 本申请的一些实施例提供了一种正极极片,包括:集流体;第一活性物质层,包括第一活性物质;以及第二活性物质层;其中,所述第一活性物质层设置于所述集流体与所述第二活性物质层之间,所述第一活性物质包括选自化学式1和2表示的化合物中的至少一种:

[0006] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_1\text{cN}_{1-a-b-c}\text{O}_{2-d}$ 化学式1

[0007] 其中M1表示选自锰(Mn)、铝(Al)中的至少一种,N表示选自镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)、钨(W)、钇(Y)、镧(La)、锆(Zr)和硅(Si)中的至少一种,x、a、b、c和d值分别在以下范围内: $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.4$ 、 $0 < c \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ 、 $a+b+c < 1$;

[0008] $\text{Li}_y\text{M}_2\text{eFe}_{1-e}\text{PO}_{4-f}$ 化学式2

[0009] 其中M2表示选自铝(Al)、镁(Mg)、钛(Ti)、锆(Zr)、钙(Ca)、锰(Mn)、锗(Ge)、锡(Sn)、硒(Se)、碲(Te)和铋(Bi)中的至少一种,y、e和f值分别在以下范围内: $0.9 \leq y \leq 1.1$ 、 $0 < e \leq 0.01$ 、 $-0.1 \leq f \leq 0.1$ 。

[0010] 在上述正极极片中,其中,所述第一活性物质层设置在所述集流体的至少一个表面上。

[0011] 在上述正极极片中,其中,所述化学式1表示的化合物的至少一部分表面上包括金属氧化物。

[0012] 在上述正极极片中,其中,所述金属氧化物包括选自 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 中的一种或多种。

[0013] 在上述正极极片中,其中,基于所述化学式1表示的化合物的总重量,所述N元素中

的任一元素的含量均在10~2000ppm范围内。

[0014] 在上述正极极片中,其中,所述化学式2表示的化合物为碳包覆的化合物。

[0015] 在上述正极极片中,其中,基于所述化学式2表示的化合物的总重量,所述M2元素中的任一元素的含量均在10~3000ppm范围内。

[0016] 在上述正极极片中,其中,所述第二活性物质层包括第二活性物质。

[0017] 在上述正极极片中,其中,所述第二活性物质选自钴酸锂、过渡金属元素掺杂的钴酸锂、金属氧化物包覆的钴酸锂中的至少一种及其组合。

[0018] 本申请的一些实施例还提供了一种锂离子电池,包括上述正极极片。

[0019] 本申请的正极极片的第一活性物质层中的第一活性物质采用化学式1和2表示的化合物的至少一种,提升了锂离子电池的热稳定性能,热稳定性能的提升能够使锂离子电池在发生内短路时降低热失控出现的比例,从而提升锂离子电池的安全性能。

附图说明

[0020] 图1示出了根据本申请的一些实施例的正极极片的结构示意图。

[0021] 图2示出了本申请的不含M2元素的磷酸铁锂和实施例34的磷酸铁锂的DSC的对比。

具体实施方式

[0022] 下面详细充分地说明示例性实施例,不过,这些示例性实施例可以用不同的方式来实施,并且,不应被解释为局限于本申请所阐述的这些实施例。相反,提供这些实施例的目的在于使本申请公开彻底和完整,以及将本申请的范围充分地传达给本领域所属技术人员。

[0023] 如图1所示,示出了正极极片的示意图。正极极片包括正极集流体1、位于正极集流体1的上表面和下表面上的第一活性物质层2以及位于第一活性物质层2上的第二活性物质层3。第一活性物质层2和第二活性物质层3均可以包括正极活性物质、导电剂和粘结剂。第一活性物质层2的正极活性物质可以包括选自化学式1和2表示的化合物中的至少一种:

[0024] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M1}_c\text{N}_{1-a-b-c}\text{O}_{2-d}$ 化学式1

[0025] 其中M1表示选自锰(Mn)、铝(Al)中的至少一种,N表示选自镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)、钨(W)、钇(Y)、镧(La)、锆(Zr)和硅(Si)中的至少一种,x、a、b、c和d值分别在以下范围内: $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.4$ 、 $0 < c \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ 、 $a+b+c < 1$;

[0026] $\text{Li}_y\text{M2}_e\text{Fe}_{1-e}\text{PO}_{4-f}$ 化学式2

[0027] 其中M2表示选自铝(Al)、镁(Mg)、钛(Ti)、锆(Zr)、钙(Ca)、锰(Mn)、锗(Ge)、锡(Sn)、硒(Se)、碲(Te)和铋(Bi)中的至少一种,y、e和f值分别在以下范围内: $0.9 \leq y \leq 1.1$ 、 $0 < e \leq 0.01$ 、 $-0.1 \leq f \leq 0.1$ 。

[0028] 第二活性物质层3的正极活性物质可以包括钴酸锂、过渡金属元素掺杂的钴酸锂、金属氧化物包覆的钴酸锂中的至少一种及其组合。导电剂可以包括碳黑(SP)、碳纳米管(CNT)、石墨烯等。粘结剂(Binder)可以包括丁苯橡胶、聚偏氟乙烯(PVDF)以及它们的衍生物中的一种或多种。然而,可以采用任何其他合适的材料。

[0029] 目前,机械滥用会导致锂离子电池短路,短路可能导致锂离子电池热失控,进而导

致锂离子电池的安全问题。为了提高锂离子电池的机械滥用性能,可以采用多种技术手段,这些技术手段虽然提高了锂离子电池的安全性能,但是却对锂离子电池的体积能量密度影响较大。

[0030] 本申请从另一方面来提升锂离子电池的安全性,并且提升锂离子电池的热稳定性能,从而即使在锂离子电池发生短路时,也能降低热失控出现的比例,进行提升锂离子电池的安全性能。

[0031] 本申请的正极极片的第一活性物质层2中的第一活性物质采用化学式1和化学式2表示的化合物中的至少一种,例如元素掺杂的镍钴锰酸锂、金属氧化物包覆的镍钴锰酸锂、元素掺杂的镍钴铝酸锂、元素掺杂的磷酸铁锂,提升了正极极片的热稳定性能,第一活性物质层+第二活性物质层(例如,钴酸锂)的双层结构的差示扫描量热法(DSC)的放热峰值 $>280^{\circ}\text{C}$,从而提升锂离子电池的热稳定性能,热稳定性能的提升能够使锂离子电池在发生内短路时降低热失控出现的比例,提升锂离子电池的安全性能。

[0032] 第一活性物质层中的正极活性物质(第一活性物质)可以为化学式1表示的化合物,其中, $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_1\text{cN}_{1-a-b-c}\text{O}_{2-d}$ 化学式1,其中M1表示选自锰(Mn)、铝(Al)中的至少一种,N表示选自镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)、钨(W)、钇(Y)、镧(La)、锆(Zr)和硅(Si)中的至少一种, x 、 a 、 b 、 c 和 d 值分别在以下范围内: $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.4$ 、 $0 < c \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ 、 $a+b+c < 1$ 。另外,镍钴锰酸锂的至少一部分表面上可以包括金属氧化物。所述金属氧化物选自 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 中的一种或多种。在本申请中,基于化学式1表示的化合物的总重量,N元素中的任一元素的含量均在 $10 \sim 2000\text{ppm}$ 范围内。在该含量范围内,随着元素含量的增加,能够提升锂离子电池的热稳定性能,但含量太多时会对材料的性能有影响,比如克容量下降等。

[0033] 第一活性物质层的正极活性物质也可以为化学式2表示的化合物,其中, $\text{Li}_y\text{M}_2\text{eFe}_{1-e}\text{PO}_{4-f}$ 化学式2,其中M2表示选自铝(Al)、镁(Mg)、钛(Ti)、锆(Zr)、钙(Ca)、锰(Mn)、锗(Ge)、锡(Sn)、硒(Se)、碲(Te)和铋(Bi)中的至少一种, y 、 e 和 f 值分别在以下范围内: $0.9 \leq y \leq 1.1$ 、 $0 < e \leq 0.01$ 、 $-0.1 \leq f \leq 0.1$ 。在一些实施例中,化学式2表示的化合物为碳包覆的磷酸铁锂。在一些实施例中,基于化学式2表示的化合物,M2元素中的任一元素的含量均在 $10 \sim 3000\text{ppm}$ 范围内。在该元素含量范围内,随着元素含量的增加,能够提升锂离子电池的热稳定性能,但元素含量太高时会对材料的性能有影响,比如克容量下降等。

[0034] 本申请的实施例还提供了包括上述正极极片的锂离子电池,该锂离子电池包括正极极片、负极极片、隔离膜以及电解质等,其中,正极极片为本申请描述的正极极片。

[0035] 负极极片

[0036] 负极极片包括负极材料,负极材料包括能够吸收和释放锂(Li)的负极材料(下文中,有时称为“能够吸收/释放锂Li的负极材料”)。能够吸收/释放锂(Li)的负极材料的例子可以包括碳材料、金属化合物、氧化物、硫化物、锂的氮化物例如 LiN_3 、锂金属、与锂一起形成合金的金属和聚合物材料。

[0037] 碳材料的例子可以包括低石墨化的碳、易石墨化的碳、人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、软碳、硬碳、热解碳、焦炭、玻璃碳、有机聚合物化合物烧结体、碳纤维和活性碳。其中,焦炭可以包括沥青焦炭、针状焦炭和石油焦炭。有机聚合物化合物烧结体指的是通过

在适当的温度下煅烧聚合物材料例如苯酚塑料或者呋喃树脂以使之碳化获得的材料,将这些材料中的一些分成低石墨化碳或者易石墨化的碳。聚合物材料的例子可以包括聚乙炔和聚吡咯。

[0038] 在能够吸收/释放锂(Li)的这些负极材料中,更进一步地,选择充电和放电电压接近于锂金属的充电和放电电压的材料。这是因为负极材料的充电和放电电压越低,电池越容易具有更高的能量密度。其中,负极材料可以选择碳材料,因为在充电和放电时它们的晶体结构只有小的变化,因此,可以获得良好的循环特性以及大的充电和放电容量。尤其可以选择石墨,因为它可以给出大的电化学当量和高的能量密度。

[0039] 此外,能够吸收/释放锂(Li)的负极材料可以包括单质锂金属、能够和锂(Li)一起形成合金的金属元素和半金属元素,包括这样的元素的合金和化合物等等。特别地,将它们和碳材料一起使用,因为在这种情况下,可以获得良好的循环特性以及高能量密度。除了包括两种或者多种金属元素的合金之外,这里使用的合金还包括包含一种或者多种金属元素和一种或者多种半金属元素的合金。该合金可以处于以下状态固溶体、共晶晶体(共晶混合物)、金属间化合物及其混合物。

[0040] 金属元素和半金属元素的例子可以包括锡(Sn)、铅(Pb)、铝(Al)、铟(In)、硅(Si)、锌(Zn)、锑(Sb)、铋(Bi)、镉(Cd)、镁(Mg)、硼(B)、镓(Ga)、锗(Ge)、砷(As)、银(Ag)、锆(Zr)、钇(Y)和铪(Hf)。上述合金和化合物的例子可以包括具有化学式: $Ma_s Mb_t Li_u$ 的材料和具有化学式: $Ma_p Mc_q Md_r$ 的材料。在这些化学式中, Ma表示能够与锂一起形成合金的金属元素和半金属元素中的至少一种元素; Mb表示除锂和Ma之外的金属元素和半金属元素中的至少一种元素; Mc表示非金属元素中的至少一种元素; Md表示除Ma之外的金属元素和半金属元素中的至少一种元素; 并且s、t、u、p、q和r满足 $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 和 $r \geq 0$ 。

[0041] 此外,可以在负极中使用不包括锂(Li)的无机化合物,例如 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、NiS和MoS。

[0042] 电解质

[0043] 电解质包括锂盐和非水溶剂。

[0044] 锂盐包括选自 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSiF_6$ 、 $LiCl$ 、 $LiBOB$ 、 $LiBr$ 和二氟硼酸锂中的至少一种。例如,锂盐选用 $LiPF_6$,因为它可以给出高的离子导电率并改善循环特性。

[0045] 非水溶剂可为碳酸酯化合物、基于酯的化合物、基于醚的化合物、基于酮的化合物、基于醇的化合物、非质子溶剂或它们的组合。

[0046] 碳酸酯化合物可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物、氟代碳酸酯化合物或它们的组合。

[0047] 链状碳酸酯化合物的实例为碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)及它们的组合。所述环状碳酸酯化合物的实例为碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)及它们的组合。所述氟代碳酸酯化合物的实例为碳酸氟代亚乙酯(FEC)、碳酸1,2-二氟亚乙酯、碳酸1,1-二氟亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯、碳酸三氟甲基亚乙酯及它们的组合。

[0048] 基于酯的化合物的实例为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯、甲酸甲酯及它们的组合。

[0049] 基于醚的化合物的实例为二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃及它们的组合。

[0050] 基于酮的化合物的实例为环己酮。

[0051] 基于醇的化合物的实例为乙醇和异丙醇。

[0052] 非质子溶剂的实例为二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、硝基甲烷、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯、和磷酸酯及它们的组合。

[0053] 隔离膜

[0054] 隔离膜包括选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺和芳纶中的至少一种。例如，聚乙烯包括选自高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和超高分子量聚乙烯中的至少一种组分。尤其是聚乙烯和聚丙烯，它们对防止短路具有良好的作用，并可以通过关断效应改善电池的稳定性。

[0055] 隔离膜表面还可包括多孔层，多孔层设置在隔离膜的至少一个表面上，多孔层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)、氧化镁(MgO)、氧化钛(TiO_2)、二氧化铪(HfO_2)、氧化锡(SnO_2)、二氧化铈(CeO_2)、氧化镍(NiO)、氧化锌(ZnO)、氧化钙(CaO)、氧化锆(ZrO_2)、氧化钇(Y_2O_3)、碳化硅(SiC)、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素钠、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。

[0056] 隔离膜表面的多孔层可以提升隔离膜的耐热性能、抗氧化性能和电解质浸润性能，增强隔离膜与极片之间的粘接性。

[0057] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序卷绕或堆叠成裸电芯，之后装入例如铝塑膜中进行封装，注入电解质，化成、封装，即制成锂离子电池。

[0058] 本领域的技术人员将理解，以上描述的锂离子电池的制备方法仅是实施例。在不背离本申请公开的内容的基础上，可以采用本领域常用的其他方法。

[0059] 本申请的正极极片可用于不同结构的锂离子电池中，实施例中以卷绕型锂离子电池作为实例，但是本申请的正极极片可以应用于叠片结构、多极耳结构等的锂离子电池，所有这些均包含在本申请的范围内。

[0060] 本申请的正极极片可用于不同类型的锂离子电池中，实施例中以软包型锂离子电池作为实例，但是本申请的正极极片可以应用于方形铝壳电池、圆柱形铝壳电池等其他锂离子电池，所有这些均包含在本申请的范围内。

[0061] 下面列举了一些具体实施例和对比例以更好地对本申请进行说明。

[0062] 实施例1

[0063] 首先是正、负极极片的制备，对于正极极片，将混合好的底层浆料(对应第一活性物质层)均匀涂覆在Al箔上，其中底层浆料按照镍钴锰酸锂:导电炭黑(SP):聚偏氟乙烯(PVDF)=95.5:3:1.5配比进行搅拌，所用溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)，经过烘箱85°C下烘干后再按相同的方式涂覆顶层浆料(对应第二活性物质层)，顶层浆料是按照钴酸锂(LCO):

导电炭黑 (SP) : 聚偏氟乙烯 (PVDF) = 97:1.4:1.6 配比进行搅拌, 所用溶剂为N-甲基吡咯烷酮, 85°C 下烘干, 经过冷压、裁片、分切后, 在85°C 的真空条件下干燥4h, 制备得到正极极片。其中, 化学式1表示的化合物中的N元素为Al, 基于化学式1表示的化合物的总重量, Al的含量为10ppm。

[0064] 对于负极极片, 在铜箔表面均匀的涂布一层石墨浆料, 浆料组成为97.7wt% 人造石墨、1.3wt% 羧甲基纤维素 (CMC) 以及1.0wt% 丁苯橡胶 (SBR) 的组合, 85°C 下烘干, 并随后进行冷压、裁片、分切, 在85°C 的真空条件下干燥4h, 制备得到负极极片。将制得的正、负极极片和隔离膜按照正极极片/隔离膜/负极极片进行卷绕以获得裸电芯, 然后对裸电芯进行封装、注液、化成和容量, 最终得到成品锂离子电池。

[0065] 实施例2

[0066] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例2中的镍钴锰酸锂中的Al的含量为200ppm。

[0067] 实施例3

[0068] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例3中的镍钴锰酸锂中的Al的含量为1000ppm。

[0069] 实施例4

[0070] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例4中的镍钴锰酸锂中的Al的含量为1500ppm。

[0071] 实施例5

[0072] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例5中的镍钴锰酸锂中的Al的含量为2000ppm。

[0073] 实施例6

[0074] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例6中的镍钴锰酸锂中的N元素为Mg, 镍钴锰酸锂中的Mg的含量为1000ppm。

[0075] 实施例7

[0076] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例7中的镍钴锰酸锂中的N元素为Ti, 镍钴锰酸锂中的Ti的含量为1000ppm。

[0077] 实施例8

[0078] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例8中的镍钴锰酸锂中的N元素为Zr, 镍钴锰酸锂中的Zr的含量为1000ppm。

[0079] 实施例9

[0080] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例9中的镍钴锰酸锂中的N元素为Ca, 镍钴锰酸锂中的Ca的含量为1000ppm。

[0081] 实施例10

[0082] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例10中的镍钴锰酸锂中的N元素为Fe, 镍钴锰酸锂中的Fe的含量为1000ppm。

[0083] 实施例11

[0084] 与实施例1的制备方法一致, 不同的是实施例11中的镍钴锰酸锂中的N元素为Al和Mg, 镍钴锰酸锂中的Al的含量为200ppm, Mg的含量为200ppm。

[0085] 实施例12

[0086] 与实施例1的制备方法一致,不同的是实施例12中的镍钴锰酸锂中的N元素为Al、Mg和Ti,镍钴锰酸锂中的Al的含量为200ppm,Mg的含量为200ppm,Ti的含量为200ppm。

[0087] 实施例13

[0088] 与实施例1的制备方法一致,不同的是实施例13中的镍钴锰酸锂中的N元素为Al、Mg、Ti和Zr,镍钴锰酸锂中的Al的含量为200ppm,Mg的含量为200ppm,Ti的含量为200ppm,Zr的含量为200ppm。

[0089] 实施例14

[0090] 与实施例1的制备方法一致,不同的是实施例14中的镍钴锰酸锂中的N元素为Al、Mg、Ti、Zr和Ca,镍钴锰酸锂中的Al的含量为200ppm,Mg的含量为200ppm,Ti的含量为200ppm,Zr的含量为200ppm,Ca的含量为200ppm。

[0091] 实施例15

[0092] 与实施例1的制备方法一致,不同的是实施例15中的镍钴锰酸锂中的N元素为Al、Mg、Ti、Zr和Ca,镍钴锰酸锂中的Al的含量为1000ppm,Mg的含量为1000ppm,Ti的含量为200ppm,Zr的含量为200ppm,Ca的含量为200ppm。

[0093] 实施例16

[0094] 与实施例1的制备方法一致,不同的是实施例16中的镍钴锰酸锂中的N元素为Al、Mg、Ti、Zr和Ca,镍钴锰酸锂中的Al的含量为1500ppm,Mg的含量为1000ppm,Ti的含量为200ppm,Zr的含量为1000ppm,Ca的含量为1000ppm。

[0095] 对比例1

[0096] 与实施例1的制备方法一致,不同的是对比例1中的镍钴锰酸锂中不含N元素。

[0097] 之后,对实施例和对比例中得到的产品进行DSC测试和穿钉(Nail)测试。

[0098] 差式扫描量热法(DSC)的测试方法:在氮气氛围中,将正极极片置于坩埚内,分别对测试样和参比样(空坩埚)进行加热,检测测试样和参比样之间的功率差,测试条件:温度范围35~450℃,升温速率10℃/min,测试时极片添加电解质,测试仪器型号:耐驰STA449F3。

[0099] 穿钉测试方法:将锂离子电池置于25℃恒温箱中,静置30分钟,使锂离子电池达到恒温。将达到恒温的锂离子电池以0.5C恒流充电至电压为4.4V,然后以4.4V恒压充电至电流为0.025C。将满充锂离子电池转移至穿钉测试机上,保持测试环境温度25℃±2℃,用直径为4mm的钢钉,以30mm/s的速度匀速穿过锂离子电池中心,保留300s,锂离子电池不起火、不爆炸、不冒烟记为通过。每组测试10块锂离子电池,以通过穿钉测试的锂离子电池数量作为评价锂离子电池安全性能的指标。

[0100] 各个实施例和对比例的参数和测量的结果如下表1所示。

[0101] 表1

[0102]

实 施 例	第一活性 物质层的 活性物质	Al (ppm)	Mg (ppm)	Ti (ppm)	Zr (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	正极极 片 DSC 峰值/℃	DSC 放 热量 /J/g	Nail 测 试通过率
1	镍钴锰酸 锂	10	0	0	0	0	0	302.3	-1245	2/10
2	镍钴锰酸 锂	200	0	0	0	0	0	303.6	-1233	5/10
3	镍钴锰酸 锂	1000	0	0	0	0	0	304.5	-1230	7/10
4	镍钴锰酸 锂	1500	0	0	0	0	0	307.3	-1225	9/10
5	镍钴锰酸 锂	2000	0	0	0	0	0	307.9	-1222	10/10
3	镍钴锰酸 锂	1000	0	0	0	0	0	304.5	-1230	7/10
6	镍钴锰酸 锂	0	1000	0	0	0	0	305.4	-1245	6/10
7	镍钴锰酸 锂	0	0	1000	0	0	0	304.9	-1245	8/10

	8	镍钴锰酸 锂	0	0	0	1000	0	0	305.6	-1245	7/10
	9	镍钴锰酸 锂	0	0	0	0	1000	0	305.7	-1245	5/10
	10	镍钴锰酸 锂	0	0	0	0	0	1000	305.4	-1245	6/10
	2	镍钴锰酸 锂	200	0	0	0	0	0	303.6	-1233	5/10
	11	镍钴锰酸 锂	200	200	0	0	0	0	305.3	-1225	7/10
	12	镍钴锰酸 锂	200	200	200	0	0	0	307.3	-1225	8/10
[0103]	13	镍钴锰酸 锂	200	200	200	200	0	0	315.3	-1225	8/10
	14	镍钴锰酸 锂	200	200	200	200	200	0	317.3	-1225	8/10
	14	镍钴锰酸 锂	200	200	200	200	200	0	317.3	-1225	8/10
	15	镍钴锰酸 锂	1000	1000	200	200	200	0	319.4	-1245	10/10
	16	镍钴锰酸 锂	1500	1000	200	1000	1000	0	320.5	-1230	10/10
	1	镍钴锰酸 锂	0	0	0	0	0	0	297.0	-1250	0/10

[0104] 通过比较对比例1与实施例1-16可知,通过使用含有Al、Mg、Ti、Zr、Ca和Fe的一种或多种的镍钴锰酸锂,正极极片的DSC峰值温度均增大,DSC放热量减少,表明锂离子电池的热稳定性能提升。此外,锂离子电池的穿钉通过率具有不同程度地提高,这是由于锂离子电池在发生短路时热失控降低,进一步验证了锂离子电池在发生内短路时热稳定性能的提升。

[0105] 通过比较实施例1-5可知,通过使用含有Al的镍钴锰酸锂,正极极片的热稳定性能增强,且随着Al元素的含量的增加,正极极片的DSC峰值逐渐增大,DSC放热量逐渐减少,锂离子电池的穿钉测试通过率也逐渐增大,因为Al元素会降低镍钴锰酸锂表面的活性,提升其稳定性,进而达到改善锂离子电池的热稳定性能的效果。

[0106] 通过比较实施例3和6-10可知,通过采用含有不同元素种类的镍钴锰酸锂,均能使锂离子电池的热稳定性能增加以及穿钉测试通过率提升,因为Mg具有稳定表面结构的作用,Ti可以抑制在脱锂过程中镍钴锰酸锂的结构变化,Zr、Ca和Fe也可以稳定表面结构。另外,镍钴锰酸锂中含有的元素的种类的不同,虽然锂离子电池的穿钉测试通过率有些差异,但并未显著改变对正极极片的DSC峰值和DSC放热量的影响。

[0107] 通过比较实施例2和11-14可知,随着镍钴锰酸锂含有的N元素种类的增加,正极极

片的DSC峰值有增大的趋势,锂离子电池的穿钉测试通过率也具有增大的趋势。

[0108] 通过比较实施例14-16可知,在镍钴锰酸锂中含有的N元素种类相同的情况下,在个别元素的含量增加时,正极极片的DSC峰值也增大,锂离子电池的穿钉测试通过率也增大。

[0109] 实施例17

[0110] 首先是正、负极极片的制备,对于正极极片,将混合好的底层浆料(对应第一活性物质层)均匀涂覆在Al箔上,其中底层浆料按照磷酸铁锂:导电炭黑(SP):聚偏氟乙烯(PVDF)=95.5:3:1.5配比进行搅拌,所用溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP),经过烘箱85℃下烘干后再按相同的方式涂覆顶层浆料(对应第二活性物质层),顶层浆料是按照钴酸锂(LCO):导电炭黑(SP):聚偏氟乙烯(PVDF)=97:1.4:1.6配比进行搅拌,所用溶剂为N-甲基吡咯烷酮,85℃下烘干,经过冷压、裁片、分切后,在85℃的真空条件下干燥4h,制备得到正极极片。其中,磷酸铁锂为 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{eFe}_{1-e}\text{PO}_{4-f}$, $0.9 \leq y \leq 1.1$ 、 $0 < e \leq 0.01$ 、 $-0.1 \leq f \leq 0.1$,磷酸铁锂中的M2元素为Al,相对于磷酸铁锂的总重量,Al的含量为20ppm。

[0111] 对于负极极片,在铜箔表面均匀的涂布一层石墨浆料,浆料组成为97.7wt%人造石墨、1.3wt%羧甲基纤维素(CMC)以及1.0wt%丁苯橡胶(SBR)的组合,85℃下烘干,并随后进行冷压、裁片、分切,在85℃的真空条件下干燥4h,制备得到负极极片。将制得的正、负极极片和隔离膜按照正极极片/隔离膜/负极极片进行卷绕以获得裸电芯,然后对裸电芯进行封装、注液、化成和容量,最终得到成品锂离子电池。

[0112] 实施例18

[0113] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例18中的磷酸铁锂中的Al的含量为200ppm。

[0114] 实施例19

[0115] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例19中的磷酸铁锂中的Al的含量为500ppm。

[0116] 实施例20

[0117] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例20中的磷酸铁锂中的Al的含量为1000ppm。

[0118] 实施例21

[0119] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例21中的磷酸铁锂中的Al的含量为1500ppm。

[0120] 实施例22

[0121] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例22中的磷酸铁锂中的Al的含量为2000ppm。

[0122] 实施例23

[0123] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例23中的磷酸铁锂中的Al的含量为3000ppm。

[0124] 实施例24

[0125] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例24中的磷酸铁锂中的M2元素为Mg,Mg的含量为500ppm。

[0126] 实施例25

[0127] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例25中的磷酸铁锂中的M2元素为Se, Se的含量为500ppm。

[0128] 实施例26

[0129] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例26中的磷酸铁锂中的M2元素为Zr, Zr的含量为500ppm。

[0130] 实施例27

[0131] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例27中的磷酸铁锂中的M2元素为Bi, Bi的含量为500ppm。

[0132] 实施例28

[0133] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例28中的磷酸铁锂中的M2元素为Ti, Ti的含量为500ppm。

[0134] 实施例29

[0135] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例29中的磷酸铁锂中的M2元素为Al和Mg, Al的含量为500ppm, Mg的含量为500ppm。

[0136] 实施例30

[0137] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例30中的磷酸铁锂中的M2元素为Al、Mg和Se, Al的含量为500ppm, Mg的含量为500ppm, Se的含量为500ppm。

[0138] 实施例31

[0139] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例31中的磷酸铁锂中的M2元素为Al、Mg、Se和Zr, Al的含量为500ppm, Mg的含量为500ppm, Se的含量为500ppm, Zr的含量为500ppm。

[0140] 实施例32

[0141] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例32中的磷酸铁锂中的M2元素为Al、Mg、Se、Zr和Bi, Al的含量为500ppm, Mg的含量为500ppm, Se的含量为500ppm, Zr的含量为500ppm, Bi的含量为500ppm。

[0142] 实施例33

[0143] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例33中的磷酸铁锂中的M2元素为Al、Mg、Se、Zr和Bi, Al的含量为1000ppm, Mg的含量为1000ppm, Se的含量为500ppm, Zr的含量为200ppm, Bi的含量为1000ppm。

[0144] 实施例34

[0145] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例34中的磷酸铁锂中的M2元素为Al、Mg、Se、Zr和Bi, Al的含量为1000ppm, Mg的含量为1500ppm, Se的含量为200ppm, Zr的含量为500ppm, Bi的含量为500ppm。

[0146] 实施例35

[0147] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例35中的磷酸铁锂为碳包覆的磷酸铁锂,磷酸铁锂中的M2元素为Al, Al的含量为500ppm。

[0148] 实施例36

[0149] 与实施例17的制备方法一致,不同的是实施例36中的磷酸铁锂为碳包覆的磷酸铁

锂,磷酸铁锂中的M2元素为Al、Mg和Ti,Al的含量为500ppm,Mg的含量为500ppm,Ti的含量为1000ppm。

[0150] 对比例2

[0151] 与实施例17的制备方法一致,不同的是对比例2中的磷酸铁锂中不含M2元素。

[0152] 之后,对实施例和对比例中得到的产品进行DSC测试和穿钉(Nail)测试。

[0153] 差式扫描量热法(DSC)的测试方法:在氮气氛围中,将正极极片置于坩埚内,分别对测试样和参比样(空坩埚)进行加热,检测测试样和参比样之间的功率差,测试条件:温度范围35~450℃,升温速率10℃/min,测试时极片添加电解质,测试仪器型号:耐驰STA449F3。

[0154] 穿钉测试方法:将锂离子电池置于25℃恒温箱中,静置30分钟,使锂离子电池达到恒温。将达到恒温的锂离子电池以0.5C恒流充电至电压为4.4V,然后以4.4V恒压充电至电流为0.025C。将满充锂离子电池转移至穿钉测试机上,保持测试环境温度25℃±2℃,用直径为4mm的钢钉,以30mm/s的速度匀速穿过锂离子电池中心,保留300s,锂离子电池不起火不爆炸记为通过。每次测试10块锂离子电池,以通过穿钉测试的锂离子电池数量作为评价锂离子电池安全性能的指标。

[0155] 各个实施例和对比例的参数和测量的结果如下表2所示。

[0156] 表2

实 施 例	第一活性物 质层的活性 物质	Al (ppm)	Mg (ppm)	Se (ppm)	Zr (ppm)	Bi (ppm)	Ti (ppm)	正极极 片 DSC 峰值/℃	DSC 放 热量 /J/g	Nail 测试 通过率
17	磷酸铁锂	20	0	0	0	0	0	301.1	-1249	1/10
18	磷酸铁锂	200	0	0	0	0	0	301.9	-1248	3/10
19	磷酸铁锂	500	0	0	0	0	0	302.3	-1245	6/10
20	磷酸铁锂	1000	0	0	0	0	0	304.5	-1230	9/10
21	磷酸铁锂	1500	0	0	0	0	0	307.3	-1225	9/10
22	磷酸铁锂	2000	0	0	0	0	0	308.8	-1221	10/10

[0157]

[0158]

23	磷酸铁锂	3000	0	0	0	0	0	310.7	-1220	10/10
19	磷酸铁锂	500	0	0	0	0	0	302.3	-1245	6/10
24	磷酸铁锂	0	500	0	0	0	0	303.6	-1223	5/10
25	磷酸铁锂	0	0	500	0	0	0	301.8	-1221	6/10
26	磷酸铁锂	0	0	0	500	0	0	302.4	-1220	8/10
27	磷酸铁锂	0	0	0	0	500	0	303.6	-1224	6/10
28	磷酸铁锂	0	0	0	0	0	500	303.3	-1222	7/10
19	磷酸铁锂	500	0	0	0	0	0	302.3	-1245	6/10
29	磷酸铁锂	500	500	0	0	0	0	305.3	-1227	9/10
30	磷酸铁锂	500	500	500	0	0	0	307.3	-1223	9/10
31	磷酸铁锂	500	500	500	500	0	0	315.3	-1225	10/10
32	磷酸铁锂	500	500	500	500	500	0	317.3	-1221	10/10
32	磷酸铁锂	500	500	500	500	500	0	317.3	-1221	10/10
33	磷酸铁锂	1000	1000	500	200	1000	0	319.4	-1226	10/10
34	磷酸铁锂	1000	1500	200	500	500	0	320.5	-1220	10/10
35	碳包覆的磷酸铁锂	500	0	0	0	0	0	315.8	-1227	8/10
36	碳包覆的磷酸铁锂	500	500	0	0	0	1000	319.9	-1225	10/10
2	磷酸铁锂	0	0	0	0	0	0	300.0	-1250	0/10

[0159] 通过比较对比例2与实施例17-36可知,通过使用磷酸铁锂作为第一活性物质层的正极活性物质,正极极片的DSC峰值温度均增大,DSC放热量减少,表明锂离子电池的热稳定性提升。此外,锂离子电池的穿钉通过率具有不同程度地提高,这是由于锂离子电池在发生短路时热失控降低,进一步验证了锂离子电池在发生内短路时热稳定性提升。

[0160] 通过比较实施例17-23可知,通过使用含有A1的磷酸铁锂,正极极片的热稳定性能

增强,且随着Al元素的含量的增加,正极极片的DSC峰值逐渐增大,DSC放热量逐渐减少,锂离子电池的穿钉测试通过率也逐渐增大,因为Al元素会降低磷酸铁锂表面的活性,提升其稳定性,进而达到改善锂离子电池的热稳定性能的效果。

[0161] 通过比较实施例19和24-28可知,通过采用含有不同元素种类的磷酸铁锂,均能使锂离子电池的热稳定性能增加以及穿钉测试通过率提升,因为Ti可以抑制在脱锂过程中磷酸铁锂的结构变化,Al、Mg、Se、Zr、Bi和Ti可以稳定表面结构。另外,磷酸铁锂中含有的元素的种类不同,虽然锂离子电池的穿钉测试通过率有些差异,但并未显著改变对正极极片的DSC峰值和DSC放热量的影响。

[0162] 通过比较实施例19和29-32可知,随着磷酸铁锂含有的M2元素种类的增加,正极极片的DSC峰值有增大的趋势,锂离子电池的穿钉测试通过率也具有增大的趋势。

[0163] 通过比较实施例32-34可知,在磷酸铁锂中含有的M2元素种类相同的情况下,在个别元素的含量增加或减小时,对正极极片的DSC峰值以及锂离子电池的穿钉测试通过率会产生一定的影响。

[0164] 通过比较实施例19和35可知,在其他条件相同的情况下,碳包覆后的磷酸铁锂对正极极片的DSC峰值以及锂离子电池的穿钉测试通过率的改善作用更为明显。

[0165] 通过比较实施例35和36可知,在同为碳包覆的磷酸铁锂的情况下,在M2元素的种类与含量增加时,对正极极片的DSC峰值以及锂离子电池的穿钉测试通过率的改善作用增强。

[0166] 图2示出了本申请的不含M2元素的磷酸铁锂和实施例34的磷酸铁锂的DSC的对比。可以看出,采用含有M2元素的磷酸铁锂,放热峰峰值降低,峰面积减小,即,锂离子电池的热稳定性能明显提升。

[0167] 本领域技术人员应理解,以上实施例仅是示例性实施例,不能理解为对本申请的限制,在不背离本申请的精神和范围的情况下,可以进行多种变化、替换以及改变。

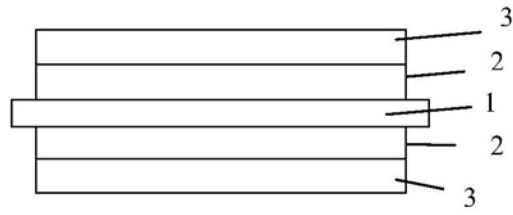


图1

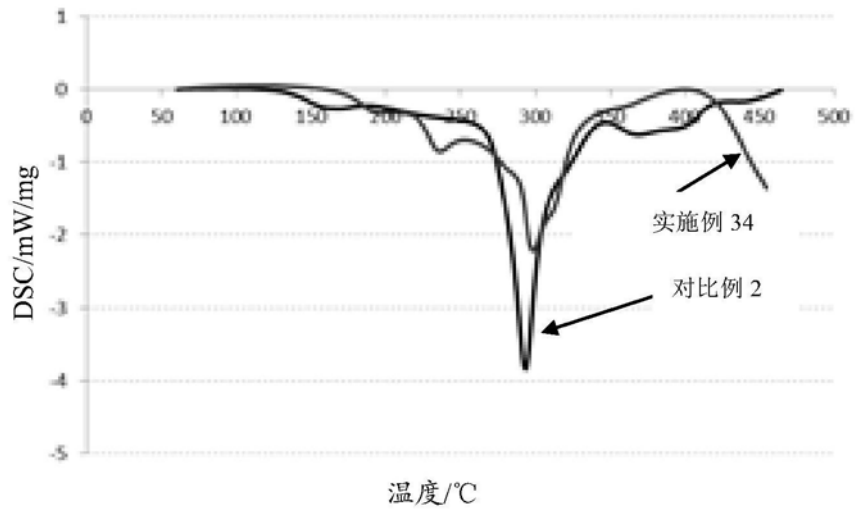


图2