



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111725500 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 202010577343.X

H01M 4/1391 (2010.01)

(22) 申请日 2020.06.22

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111725500 A

(43) 申请公布日 2020.09.29

(73) 专利权人 惠州亿纬锂能股份有限公司

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新区惠  
风七路38号

(72) 发明人 冀亚娟 胡宁 刘金成

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 巩克栋

(56) 对比文件

US 2016372784 A1, 2016.12.22

US 2016372784 A1, 2016.12.22

CN 110993933 A, 2020.04.10

CN 1877888 A, 2006.12.13

CN 104037418 A, 2014.09.10

CN 110767880 A, 2020.02.07

CN 110444728 A, 2019.11.12

KR 20150116701 A, 2015.10.16

WO 2020044614 A1, 2020.03.05

JP 2012124143 A, 2012.06.28

审查员 李小艳

(51) Int. Cl.

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

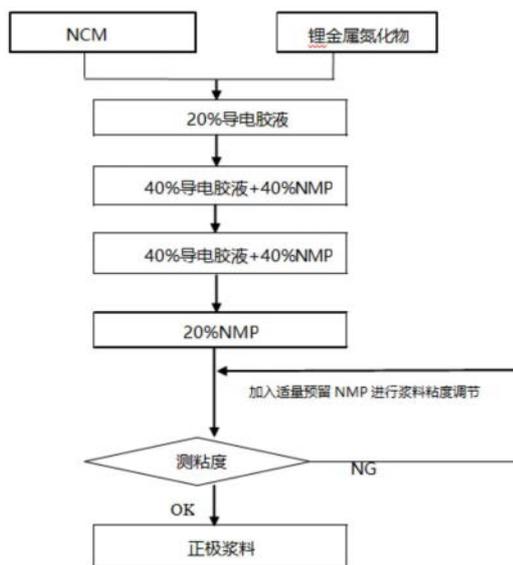
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种正极片及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及一种正极片及其制备方法和用途。所述正极片包括集流体,以及涂覆在所述集流体表面的膜层,所述膜层包括正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物;所述锂金属氮化物的化学式为 $Li_{3-x}M_xN$ ,其中, $0 < x < 1$ ,M包括Al、Mg、Sn或过渡金属元素中的任意一种或至少两种的组合。在锂离子电池工作电压范围内,因所述锂金属氮化物的充放电电压平台低( $< 2V$ ),首次充电过程中锂离子将优先从锂金属氮化物中脱出,产生多余的锂离子。所述多余的锂离子补偿了锂离子电池首次循环中不可逆反应造成活性锂的损失,具有良好的补锂效果,提升锂离子电池的首次效率、能量密度和循环保持率。



1. 一种正极片,其特征在于,所述正极片包括集流体,以及涂覆在所述集流体表面的膜层,所述膜层包括正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物;

所述锂金属氮化物的化学式为 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ,其中, $0.2 \leq x \leq 0.7$ ,M包括Al、Mg、Sn或过渡金属元素中的任意一种或至少两种的组合,所述锂金属氮化物的结构为单晶;

所述导电剂包括颗粒状导电剂和纤维状导电剂,所述颗粒状导电剂与纤维状导电剂的质量比为(0.5-40):1;

以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述锂金属氮化物的质量百分含量为0.2-10%;

其中,所述正极片按照下述方法制备,所述方法包括以下步骤:

(1) 将正极活性物质、导电剂、粘结剂、锂金属氮化物与溶剂按比例混合,得到正极浆料;

(2) 将步骤(1)得到的正极浆料涂覆在集流体表面,得到所述的正极片;

步骤(1)所述混合包括以下步骤:

(a) 将粘结剂、溶剂和导电剂按比例混合,进行搅拌,得到导电胶液;

(b) 将正极活性物质和锂金属氮化物混合,分批加入溶剂和步骤(a)得到的导电胶液,进行搅拌,得到正极浆料;

其中,步骤(a)中导电剂包括纤维状导电剂和颗粒状导电剂,所述混合的方式包括:将纤维状导电剂与粘结剂、溶剂混合,再与颗粒状导电剂混合。

2. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述M包括Al、Mg、Sn、Co、Ni、Mn或Cu中的任意一种或至少两种的组合。

3. 根据权利要求2所述的正极片,其特征在于,所述M包括Co、Mg、Ni或Cu中的任意一种或至少两种的组合。

4. 根据权利要求3所述的正极片,其特征在于,所述M包括Co和/或Mg。

5. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述锂金属氮化物的粒径D50小于正极活性物质的粒径D50。

6. 根据权利要求5所述的正极片,其特征在于,所述锂金属氮化物的粒径D50为2-10 $\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述颗粒状导电剂包括导电碳黑和/或石墨。

8. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述纤维状导电剂包括碳纤维和/或碳纳米管。

9. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述正极活性物质的质量百分含量为85-98%。

10. 根据权利要求9所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述正极活性物质的质量百分含量为90-97%。

11. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述粘结剂的质量百分含量为1-10%。

12. 根据权利要求11所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述粘结剂的质量百分含量为1-4%。

13. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂

和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述导电剂的质量百分含量为1-10%。

14. 根据权利要求13所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述导电剂的质量百分含量为2-4%。

15. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述锂金属氮化物的质量百分含量为0.5-5%。

16. 一种根据权利要求1-15任一项所述的正极片的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将正极活性物质、导电剂、粘结剂、锂金属氮化物与溶剂按比例混合,得到正极浆料;

(2) 将步骤(1)得到的正极浆料涂覆在集流体表面,得到所述的正极片;

步骤(1)所述混合包括以下步骤:

(a) 将粘结剂、溶剂和导电剂按比例混合,进行搅拌,得到导电胶液;

(b) 将正极活性物质和锂金属氮化物混合,分批加入溶剂和步骤(a)得到的导电胶液,进行搅拌,得到正极浆料;

其中,步骤(a)中导电剂包括纤维状导电剂和颗粒状导电剂,所述混合的方式包括:将纤维状导电剂与粘结剂、溶剂混合,再与颗粒状导电剂混合。

17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(a)所述搅拌的公转转速为5-30r/min。

18. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(a)所述搅拌的自转转速为500-2500r/min。

19. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(a)所述搅拌的时间为1-6h。

20. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(a)所述导电胶液的固含量为5-7%。

21. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(b)所述分批的次数为2-5次。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,步骤(b)所述分批的次数为2-3次。

23. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(b)所述搅拌的公转转速5-50r/min。

24. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(b)所述搅拌的自转转速为500-3000r/min。

25. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,步骤(b)所述搅拌的时间为3-10h。

26. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,所述正极浆料的固含量为60-80%。

27. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于,所述正极浆料的固含量为65-70%。

28. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括权利要求1-15任一项所述的正极片。

## 一种正极片及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体涉及一种正极片及其制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池以其高能量密度、无记忆效应、储存寿命长以及绿色环保等优点,被广泛的应用于电子设备和交通运输等领域。锂离子电池在交通运输中的应用促进了其朝着能量密度更高的方向发展,为此需要寻求更高容量的电极材料。硅和氧化硅( $\text{SiO}_x$ )被认为是下一代锂离子电池最有前途的高容量负极材料。硅和氧化硅分别能提供高达4200mAh/g和1750mAh/g的比容量,远大于仅能提供350mAh/g比容量的商业化石墨材料。然而,这两种材料的首次不可逆容量损失高达20-30%,这是由于首次充放电时负极表面SEI膜的形成消耗了正极中的活性锂造成的。

[0003] 为了解决这个问题,提升硅基材料充放电的首次效率,现有的一种通行的方法是在负极或正极极片上加入补锂添加剂,在首次循环中提供额外的锂,从而补偿不可逆反应造成的活性锂损失。

[0004] 负极的补锂添加剂包括金属锂粉、金属锂箔和有机锂。其中,使用金属锂粉时,对环境的干燥度要求高,粉末状的金属锂反应活性非常高、易燃、易飞溅,难以制造加工,在电池内部有可能残留锂金属,在后续使用带来潜在危险。因此,研究者将金属锂箔和有机锂作为负极补锂添加剂的研究重点。

[0005] CN102916165A公开了一种向锂离子电池负极片补锂的方法,在惰性气氛中,将有机锂溶液喷洒或滴加于负极片表面,使有机锂溶液中的锂离子被还原成金属锂并嵌入负极片中,然后干燥负极片。

[0006] 上述专利虽然克服金属锂粉用作补锂添加剂的缺陷,但是使用有机锂溶液时,有机锂活性更高,需要在制成过程中使用惰性气氛保护而无法在空气中制造加工,同时对水分也非常敏感,与现有工艺难以兼容。

[0007] 为了避免安全风险以及解决工艺复杂等问题,研究者将目光投向了正极添加剂。正极添加剂包括牺牲型锂盐添加剂和富锂化合物,其中CN109560257A公开一种锂离子电池的正极浆料,由以下组分按质量百分比组成:钛酸锂活性物质82-96%、导电剂0.4-6%、粘接剂0.4-6%、纳米氟化锂2-15%。纳米氟化锂虽然能够提高电池的首次脱锂容量、首次充放电效率及电池能量密度,改善其循环性能,但是氟化锂电子电导率及离子电导率低,电化学分解电位高,会严重降低界面传荷反应速率而加剧电池极化。此外, $\text{LiF}$ 分解会生成 $\text{HF}$ ,对界面膜产生不利影响,且 $\text{HF}$ 气体对人体具有严重损害。

[0008] 牺牲型锂盐添加剂主要有基于转化反应的纳米复合材料金属/ $\text{Li}_2\text{O}$ 、金属/ $\text{LiF}$ ,其金属要求达到纳米级材料才具有电学活性。CN107863567A公开了一种用于锂离子电池正极的补锂添加剂及其应用,通过在 $\text{Li}_2\text{O}$ 粉末中进行铜掺杂,改善了 $\text{Li}_2\text{O}$ 粉末的导电性,使其能够作为补锂添加剂使用。然而,金属的存在将会对电池电性能及安全性能造成风险。

[0009] 此外, $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 等富锂金属氧化物也可作为正极补锂添加剂,

CN110867584A公开了一种补锂材料及包括其的正极,所述补锂材料包括 $\text{Li}_5\text{MO}_4$ 和其表面的半导体氧化物,其中M包括Fe、Ni、Mn、Ru、Cr、Cu、Nb、Al或Mo中的至少一种。但目前 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 等富锂金属氧化物材料合成工艺难度较高,且材料对环境水分非常敏感,短暂接触空气就会造成表面碱含量大幅增加而导致正极浆料果冻化难以进行后续加工。因此,正极匀浆环境露点需控制在 $-45^\circ\text{C}$ 以下,大大增加了环境改造成本。此外,富锂金属氧化物材料充放电电压平台较高,对于低电压体系不能很好的实现补锂效果,限制了对首次库伦效率和循环容量保持率的提升。

[0010] 基于现有技术的研究,如何解决现有正极补锂剂存在的缺陷,有效补偿锂离子电池首次循环中不可逆反应造成活性锂的损失,同时提高首次效率、能量密度和循环保持率,成为目前急需解决的技术问题。

### 发明内容

[0011] 鉴于现有技术中存在的问题,本发明提供了一种正极片及其制备方法和用途。所述正极片包括正极活性物质、粘结剂、导电剂、锂金属氮化物和溶剂,所述锂金属氮化物在锂离子电池首次充电过程中,优先脱出锂离子,在放电过程中几乎不嵌入锂离子,能够提供额外的锂离子,有效补偿首次循环中不可逆反应造成活性锂的损失,提升锂离子电池的首次效率、能量密度和循环保持率。

[0012] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0013] 第一方面,本发明提供了一种正极片,所述正极片包括集流体,以及涂覆在所述集流体表面的膜层,所述膜层包括正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物;所述锂金属氮化物的化学式为 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ,其中, $0 < x < 1$ ,M包括Al、Mg、Sn或过渡金属元素中的任意一种或至少两种的组合。

[0014] 本发明中,x可以是0.1、0.2、0.5、0.7或0.9等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0015] 本发明中,所述M中,典型但非限制性组合:Al和Sn,Mg和Sn,Al、Mg和Sn,Al和过渡金属元素等。

[0016] 本发明采用锂金属氮化物作为正极补锂剂,所述锂金属氮化物的充放电电压平台低( $< 2\text{V}$ ),在锂离子电池工作电压范围内,首次充电过程中锂离子优先脱出,放电过程中几乎不嵌入锂离子,具有较高的脱锂容量和很低的嵌锂容量。所述锂金属氮化物在首次充放电过程中产生多余的锂离子,所述多余的锂离子有效地补偿锂离子电池首次循环中不可逆反应造成活性锂的损失,具有良好的补锂效果,提升锂离子电池的首次效率、能量密度和循环保持率。

[0017] 本发明采用的锂金属氮化物,合成简单,易于制造,能够在空气中稳定存在,在正极浆料的制备过程中不会产生凝胶,分散效果好,与现有工艺有良好的兼容性,克服了现有技术中正极补锂剂对使用环境敏感、合成工艺难度高等缺陷。

[0018] 示例性地,本发明提供一种锂金属氮化物的制备方法,所述方法包括以下步骤:1)按照化学式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 的化学计量比,将 $\text{Li}_3\text{N}$ 粉末和M金属粉末在球磨容器内混合,得到混合物;

[0019] 2)在保护性气氛下,将步骤1)得到的混合物进行球磨,得到所述的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 。

- [0020] 优选地,所述 $\text{Li}_3\text{N}$ 尺寸为微米级、亚微米级或纳米级。
- [0021] 优选地,所述M包括Al、Mg、Sn、Co、Ni、Mn或Cu中的任意一种或至少两种的组合,所述M金属粉末的尺寸为微米级、亚微米级或纳米级。
- [0022] 优选地,所述保护性气氛的气体包括氩气和/或氮气。
- [0023] 优选地,所述球磨的转速为300-600rpm,时间为10-60h。
- [0024] 本发明中,所述转速可以是300rpm、350rpm、400rpm、500rpm、550rpm或600rpm等;所述时间可以是10h、15h、20h、30h、40h、50h、55h或60h等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。
- [0025] 优选地,所述球磨的温度为15-50℃,例如可以是15℃、20℃、30℃、40℃或50℃等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。
- [0026] 作为本发明优选的技术方案,所述 $0.2 \leq x \leq 0.7$ ,例如可以是0.2、0.25、0.3、0.4、0.5、0.6、0.65或0.7等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。所述 $0.2 \leq x \leq 0.7$ ,M元素可以在脱锂后起到支撑结构的作用,且材料具备较高的电学活性。
- [0027] 优选地,所述M包括Al、Mg、Sn、Co、Ni、Mn或Cu中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性组合:Co和Cu,Co和Fe,Ni和Fe等。优选为Co、Mg、Ni或Cu中的任意一种或至少两种的组合,在所述优选范围内,材料具备较高的比容量,且材料电子电导率和离子电导率较高,更有利于锂离子脱出,进一步优选为Co和/或Mg。
- [0028] 优选地,所述锂金属氮化物的粒径为D50小于正极活性物质的粒径D50,在此条件下所述锂金属氮化物,在补锂的同时可进一步提高电极的压实密度。
- [0029] 优选地,所述锂金属氮化物的粒径D50为2-10 $\mu\text{m}$ ,例如可以是2 $\mu\text{m}$ 、4 $\mu\text{m}$ 、6 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 或10 $\mu\text{m}$ 等。
- [0030] 优选地,所述锂金属氮化物的结构为单晶或无定型,优选为单晶。
- [0031] 本发明中,对所述集流体、正极活性物质、粘结剂和溶剂的种类不作具体的限定,所述集流体可以是铝箔;所述正极活性物质可以是钴酸锂、也可以是镍钴锰酸锂,还可以是磷酸铁锂;所述粘结剂可以是聚偏氟乙烯,所述溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮,只要是本领域技术人员常用的种类,均适用于本发明。
- [0032] 优选地,所述导电剂包括颗粒状导电剂和/或纤维状导电剂,优选为颗粒状导电剂和纤维状导电剂,所述颗粒状导电剂和纤维状导电剂相互配合,可以构建导电网络,提升正极片的导电性。
- [0033] 优选地,所述颗粒状导电剂包括导电碳黑、科琴黑、石墨或SP中的任意一种或至少两种的组合。
- [0034] 优选地,所述纤维状导电剂包括碳纤维和/或碳纳米管。
- [0035] 本发明中,对碳纳米管的种类不作具体的限定,可以是单壁碳纳米管、可以是多壁碳纳米管,还可以是掺杂碳纳米管,只要是本领域技术人员常用的种类,均适用于本发明。
- [0036] 作为本发明优选的技术方案,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述正极活性物质的质量百分含量为85-98%,例如可以是85%、88%、90%、93%或95%等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用,优选为90-97%。

[0037] 优选地,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述粘结剂的质量百分含量为1-10%,例如可以是1%、1.5%、3%、6%、8%或10%等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用,优选为1-4%。

[0038] 优选地,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述导电剂的质量百分含量为1-10%,例如可以是1%、1.2%、2%、4%、6%、8%或10%等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用,优选为2-4%。

[0039] 优选地,所述导电剂包括颗粒状导电剂和纤维状导电剂,所述颗粒状导电剂与纤维状导电剂的质量比为(0.5-40):1,例如可以是0.5:1、1:1、5:1、10:1、20:1、30:1、35:1或40:1等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。不同种类的颗粒状导电剂和纤维状导电剂配伍性差异显著,需根据所选类型进行优化比例,例如,SP与MWCNT的质量比为(0.5-2):1,优选为(1-1.5):1;SP与SWCNT的质量比为(10-40):1,优选为(30-20):1。

[0040] 优选地,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述锂金属氮化物的质量百分含量为0.2-10%,例如可以是0.2%、0.5%、1%、4%、6%、8%或10%等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。所述质量百分含量过低可补充的活性锂离子有限;所述质量百分含量过高,电池能量密度降低,优选为0.5-5%。

[0041] 第二方面,本发明提供一种如上述第一方面所述的正极片的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0042] (1) 将正极活性物质、导电剂、粘结剂、锂金属氮化物与溶剂按比例混合,得到正极浆料;

[0043] (2) 将步骤(1)得到的正极浆料涂覆在集流体表面,得到所述的正极片。

[0044] 本发明中,将锂金属氮化物与正极活性物质等组分混合,有利于各组分的分散均匀性,从而实现均匀补锂的效果,有效提高锂离子电池的首次效率、能量密度和循环保持率。

[0045] 本发明中,对步骤(1)中所述混合的方式不作具体的限定,可以是一步混合,也可以是分步混合,只要是本领域技术人员常用的混合方式,均适用于本发明。

[0046] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述混合包括以下步骤:

[0047] (a) 将粘结剂、溶剂和导电剂按比例混合,进行搅拌,得到导电胶液;

[0048] (b) 将正极活性物质、锂金属氮化物和颗粒状导电剂混合,分批加入溶剂和步骤(a)得到的导电胶液,进行搅拌,得到正极浆料。

[0049] 优选地,步骤(a)所述导电剂包括纤维状导电剂和颗粒状导电剂,所述混合的方式包括:将纤维状导电剂与粘结剂、溶剂混合,再与颗粒状导电剂混合。

[0050] 优选地,步骤(a)所述搅拌的公转转速为5-30r/min,例如可以是5r/min、10r/min、15r/min、20r/min、25r/min或30r/min等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0051] 优选地,步骤(a)所述搅拌的自转转速为500-2500r/min,例如可以是500r/min、550r/min、700r/min、900r/min、1000r/min、1200r/min、1500r/min、2000r/min、2300r/min或2500r/min等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0052] 优选地,步骤(a)所述搅拌的时间为1-6h,例如可以是1h、1.5h、2h、3h、4h、5h、5.5h或6h等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0053] 优选地,步骤(a)所述导电胶液的固含量为5-7%,例如可以是5%、5.5%、6%、6.5%或7%等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0054] 优选地,步骤(b)所述分批的次数为2-5次,例如可以是2次、3次、4次或5次,优选为2-3次。

[0055] 优选地,步骤(b)所述搅拌的公转转速5-50r/min,例如可以是5r/min、10r/min、15r/min、20r/min、30r/min、40r/min、45r/min或50r/min等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0056] 优选地,步骤(b)所述搅拌的自转转速为500-3000r/min,例如可以是500r/min、550r/min、700r/min、900r/min、1000r/min、1500r/min、1800r/min、2000r/min、2500r/min、2700r/min或3000r/min等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0057] 优选地,步骤(b)所述搅拌的时间为3-10h,例如可以是3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0058] 优选地,所述正极浆料的固含量为60-80%,例如可以是60%、65%、70%、75%或80%等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用,优选为65-70%。

[0059] 第三方面,本发明提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括如上述第一方面所述的正极片。

[0060] 第四方面,本发明一种正极片补锂的方法,所述方法采用在正极片中加入锂金属氮化物;所述锂金属氮化物的化学式为 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ,其中, $0 < x < 1$ ,M包括Al、Mg、Sn或过渡金属元素中的任意一种或至少两种的组合。

[0061] 本发明中,x可以是0.1、0.2、0.5、0.7或0.9等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0062] 本发明中,所述M中,典型但非限制性组合:Co和Cu,Ni和Cu,Co和Fe等。

[0063] 本发明中,所述锂金属氮化物具有较高的比容量和较低的电压平台,在首次充电过程中,优先脱出锂离子,参与不可逆反应,在负极表面形成SEI膜,补充活性锂的损耗,尤其适用于首次充放电效率较低的负极体系,例如含硅和/或锡等负极活性物质的负极体系。

[0064] 所述锂金属氮化物在锂离子电池工作电压范围内,具有较高的脱锂容量和很低的嵌锂容量,在首次充放电过程中产生多余的锂离子。利用这一特性,有效地补偿负极表面SEI膜所造成的首次不可逆容量损失,具有良好的补锂效果。

[0065] 优选地,所述 $0.2 \leq x \leq 0.7$ ,例如可以是0.2、0.25、0.3、0.4、0.5、0.6、0.65或0.7等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用。

[0066] 优选地,所述M包括Al、Mg、Sn、Co、Ni、Mn或Cu中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性组合:Co和Cu,Ni和Cu,Co和Fe等。优选为Co、Mg、Ni或Cu中的任意一种或至少两种的组合,进一步优选为Co和/或Mg。

[0067] 优选地,所述锂金属氮化物的粒径D50小于正极活性物质的粒径D50。

[0068] 优选地,所述锂金属氮化物的粒径D50为2-10 $\mu\text{m}$ ,例如可以是2 $\mu\text{m}$ 、4 $\mu\text{m}$ 、6 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 或10 $\mu\text{m}$ 等。

[0069] 优选地,所述锂金属氮化物的结构为单晶或无定型,优选为单晶。

[0070] 作为本发明优选的技术方案,所述正极片中加入锂金属氮化物的方法包括以下步骤:

[0071] 将所述锂金属氮化物加入正极浆料中制备得到正极片;

[0072] 以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,所述锂金属氮化物的质量百分含量为0.2-10%,例如可以是0.2%、0.5%、1%、4%、6%、8%或10%等,但并不限于所列举的点值,只要是上述数值范围内的值同样适用,优选为0.5-5%。

[0073] 与现有技术相比,本发明至少具有以下有益效果:

[0074] (1) 本发明利用锂金属氮化物充放电电压平台低,以及在锂离子电池工作电压范围内,脱锂容量远高于嵌锂容量的特性,实现良好的补锂效果,提升锂离子电池的首次效率、能量密度和循环保持率;

[0075] (2) 本发明通过调控锂金属氮化物种类、粒径和质量百分含量,以及与导电剂等组分的相互配合,进一步提升补锂效果,改善锂离子电池的首次效率、能量密度和循环保持率。

## 附图说明

[0076] 图1是实施例2中导电胶液制备的流程图。

[0077] 图2是实施例2中正极活性物质、锂金属氮化物和导电胶液混合的流程图。

## 具体实施方式

[0078] 下面结合具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0079] 实施例1

[0080] 本实施例提供一种正极片,所述正极片包括铝箔,以及涂覆在所述铝箔表面的膜层,所述膜层包括钴酸锂、导电碳黑、聚偏氟乙烯和 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ;

[0081] 以所述钴酸锂、聚偏氟乙烯、导电碳黑和 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的总质量为100%计,钴酸锂的质量百分含量为93.5%,粒径为 $D_{50}=6.4\mu\text{m}$ ,导电碳黑的质量百分含量为1%,所述聚偏氟乙烯的质量百分含量为1.5%,所述 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的质量百分含量为4%,粒径为 $D_{50}=10\mu\text{m}$ ,且材料为单晶结构;

[0082] 所述正极片的制备方法包括以下步骤:

[0083] (1) 将聚偏氟乙烯与将钴酸锂、导电碳黑、聚偏氟乙烯、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 和N-甲基吡咯烷酮按比例混合,在公转转速为20rpm,自转转速为5000rpm下,搅拌3h,得到正极浆料,所述正极浆料的固含量为72%;

[0084] (2) 将步骤(1)得到的正极浆料涂覆在铝箔表面,烘干,得到所述的正极片。

[0085] 实施例2

[0086] 本实施例提供一种正极片,所述正极片包括铝箔,以及涂覆在所述铝箔表面的膜层,所述膜层包括镍钴锰酸锂、SP、单壁碳纳米管、聚偏氟乙烯和 $\text{Li}_{2.7}\text{Mg}_{0.3}\text{N}$ ;

[0087] 以所述镍钴锰酸锂、聚偏氟乙烯、导电剂和 $\text{Li}_{2.7}\text{Mg}_{0.3}\text{N}$ 的总质量为100%计,镍钴锰酸锂的质量百分含量为95.95%,粒径为 $D_{50}=11.2\mu\text{m}$ ,SP和单壁碳纳米管的质量百分含量

之和为1.55%，所述SP和单壁碳纳米管的质量比为40:1，所述聚偏氟乙烯的质量百分含量为1.5%，所述 $\text{Li}_{2.7}\text{Mg}_{0.3}\text{N}$ 的质量百分含量为1%，粒径为 $D_{50}=5\mu\text{m}$ ，且材料为单晶结构；

[0088] 所述正极片的制备方法包括以下步骤：

[0089] (1) 将聚偏氟乙烯(PVDF)和溶剂N-甲基吡咯烷酮混合，在公转转速为15r/min，自转转速为1000r/min搅拌10min，刮浆，然后在公转转速为25r/min，自转转速为2000r/min搅拌300min，制成PVDF胶液，加入单壁碳纳米管，在公转转速为30r/min，自转转速为2000r/min搅拌120min，再加入SP继续搅拌120min，得到导电胶液，所述导电胶液的制备流程图如图1所示；

[0090] (2) 将步骤(1)中的导电胶液按质量百分比分为三份，将镍钴锰酸锂与锂金属氮化物 $\text{Li}_{2.7}\text{Mg}_{0.3}\text{N}$ 混合，加入质量百分比为20%的导电胶液，在公转转速为15rpm下搅拌5min，刮浆，再分别加入质量百分比均为40%的导电胶液和NMP，在公转转速为15rpm下搅拌5min，然后在公转转速为30rpm下搅拌45min，得到初级浆料；

[0091] (3) 向初级浆料中加入剩余质量百分比的导电胶液和质量百分比为40%的NMP，在公转转速为15rpm，自转转速为1500rpm下搅拌10min，刮浆，在公转转速为30rpm，自转转速为3000rpm下真空搅拌120min，得到次级浆料；

[0092] (4) 向次级浆料中加入剩余质量百分比的NMP，在公转转速为30rpm，自转转速为3000rpm下真空搅拌60min，测试粘度，所述粘度合格，所述粘度不合格，加入适量预留溶剂调节粘度至粘度合格，得到正极浆料，所述正极浆料的固含量为70%；所述镍钴锰酸锂(NCM)、锂金属氮化物和导电胶液混合的流程图如图2所示；

[0093] (5) 将步骤(4)得到的正极浆料涂覆在铝箔表面，烘干，得到所述的正极片。

[0094] 实施例3

[0095] 本实施例提供一种正极片，所述正极片包括铝箔，以及涂覆在所述铝箔表面的膜层，所述膜层包括镍钴锰酸锂、碳纤维、聚偏氟乙烯和 $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ ；

[0096] 以所述镍钴锰酸锂、聚偏氟乙烯、碳纤维和 $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ 的总质量为100%计，镍钴锰酸锂的质量百分含量为97%，粒径为 $D_{50}=5\mu\text{m}$ ，碳纤维的质量百分含量为1%，所述聚偏氟乙烯的质量百分含量为1.5%，所述 $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ 的质量百分含量为0.5%，粒径为 $D_{50}=2\mu\text{m}$ ，且材料为单晶结构；

[0097] 所述正极片的制备方法包括以下步骤：

[0098] (1) 将聚四氟乙烯、碳纤维和溶剂N-甲基吡咯烷酮混合，在公转转速为20rpm，自转转速为1000rpm，搅拌3h，制备导电胶液；

[0099] (2) 将步骤(1)中的导电胶液按质量百分比分为三份，将镍钴铝锰锂和 $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ 混合，加入质量百分比为15%的导电胶液，在公转转速为5rpm下搅拌15min，刮浆，再加入质量百分比为35%的导电胶液和质量百分比为50%的NMP，在公转转速为5rpm下搅拌15min，然后在公转转速为50rpm、自转转速为3000r/min下搅拌30min，得到初级浆料；

[0100] (3) 向初级浆料中加入剩余质量百分比的导电胶液和质量百分比为35%的NMP，在公转转速为20rpm，自转转速为1000rpm下搅拌10min，刮浆，在公转转速为35rpm，自转速度为1500rpm下真空搅拌180min，得到次级浆料；

[0101] (4) 向次级浆料中加入剩余质量百分比的NMP，在公转转速为50rpm，自转转速为600rpm下真空搅拌120min，测试粘度，所述粘度不合格，加入适量预留溶剂调节粘度至粘度

合格,得到正极浆料,所述正极浆料的固含量为70%;

[0102] (5) 将步骤(4)得到的正极浆料涂覆在铝箔表面,烘干,得到所述的正极片。

[0103] 实施例4

[0104] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 替换为 $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ 。

[0105] 实施例5

[0106] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 替换为 $\text{Li}_{2.8}\text{Mg}_{0.2}\text{N}$ 。

[0107] 实施例6

[0108] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 替换为 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 。

[0109] 实施例7

[0110] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 替换为 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ 。

[0111] 实施例8

[0112] 与实施例1相比,区别仅在于,所述正极片中,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,钴酸锂的质量百分含量为95.5%,导电碳黑的质量百分含量为2%,所述聚偏氟乙烯的质量百分含量为2%,所述 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的质量百分含量为0.5%,步骤(4)中正极浆料的固含量为72%。

[0113] 实施例9

[0114] 与实施例1相比,区别仅在于,所述正极片中,以所述正极活性物质、粘结剂、导电剂和锂金属氮化物的总质量为100%计,钴酸锂的质量百分含量为94%,导电碳黑的质量百分含量为2%,所述聚偏氟乙烯的质量百分含量为2%,所述 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的质量百分含量为2%,步骤(4)中正极浆料的固含量为72%。

[0115] 实施例10

[0116] 与实施例1相比,区别仅在于,所述正极片中,以所述钴酸锂、聚偏氟乙烯、导电碳黑和 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的总质量为100%计,钴酸锂的质量百分含量为95.8%,导电碳黑的质量百分含量为2%,所述聚偏氟乙烯的质量百分含量为2%,所述 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的质量百分含量为0.2%,步骤(4)中正极浆料的固含量为80%。

[0117] 实施例11

[0118] 与实施例1相比,区别仅在于,所述正极片中,以所述钴酸锂、聚偏氟乙烯、导电碳黑和 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的总质量为100%计,钴酸锂的质量百分含量为86%,导电碳黑的质量百分含量为2%,所述聚偏氟乙烯的质量百分含量为2%,所述 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的质量百分含量为10%,步骤(4)中正极浆料的固含量为60%。

[0119] 实施例12

[0120] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的粒径替换为 $D_{50}=5\mu\text{m}$ ,且材料为单晶结构。

[0121] 实施例13

[0122] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的粒径替换为 $D_{50}=5\mu\text{m}$ ,且材料为无定型结构。

[0123] 实施例14

[0124] 与实施例2相比,区别仅在于,将SP和单壁碳纳米管的质量比替换为20。

[0125] 实施例15

- [0126] 与实施例2相比,区别仅在于,将SP和单壁碳纳米管的质量比替换为30。
- [0127] 对比例1
- [0128] 与实施例1相比,区别仅在于,不加入 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 。
- [0129] 对比例2
- [0130] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 替换为 $\text{Li}_3\text{N}$ 。
- [0131] 对比例3
- [0132] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 替换为 $\text{LiF}$ 。
- [0133] 对比例4
- [0134] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 替换为 $\text{Li}_2\text{O}$ 。
- [0135] 对比例5
- [0136] 与实施例1相比,区别仅在于,将 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 替换为 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 。
- [0137] 正极片性能的评价:
- [0138] 将各实施例与对比例得到的正极片,分别与硅基负极片进行叠片组装成3Ah软包电池,所述硅基负极片由氧化亚硅与石墨复合而成(材料克容量为700mAh/g)、导电碳黑、单壁碳纳米管和聚丙烯酸钠盐的质量比为93.95:1:0.05:5。将所述电池进行容量和循环性能的测试,测试方法如下:
- [0139] 容量的测试方法:在常温下,将得到的电池以0.1C电流密度恒流恒压方式充电,以0.1C电流密度恒流放电方式进行放电。
- [0140] 循环性能的测试方法:在常温下,以0.5C电流密度恒流恒压方式充电,以1C电流密度恒流放电方式进行充放电循环100次;控制充电截止电压为4.2V,截止电流0.05C,放电截止电压为2.75V。
- [0141] 测试结果如表1所示。
- [0142] 表1

[0143]

样品	首次效率 (%)	能量密度 (Wh/kg)	100次循环后容量 保持率 (%)
实施例 1	88.5	240	88.1
实施例 2	86.3	255	92.3
实施例 3	85.2	234	86.8
实施例 4	87.2	235	86.4
实施例 5	88.4	256	90.5
实施例 6	87.5	243	86.4

[0144]	实施例 7	89.2	246	91.5
	实施例 8	90.4	253	93.2
	实施例 9	89.3	245	90.4
	实施例 10	82.1	233	85.4
	实施例 11	87.5	238	78.6
	实施例 12	90.2	242	91.6
	实施例 13	87.5	238	89.5
	实施例 14	89.5	265	94.3
	实施例 15	90.2	263	95.6
	对比例 1	81.5	223	85.7
	对比例 2	78.8	210	82.6
	对比例 3	74.3	215	70.3
	对比例 4	83.2	225	87.8
	对比例 5	83.5	218	87.5

[0145] 通过表1可以看出以下几点：

[0146] (1) 与实施例1相比，实施例8和实施例9的首次效率、能量密度和100次循环容量保持率较好，这是因为实施例8和9中锂金属氮化物的含量适中，补充活性锂离子的同时，不降低电池的能量密度；

[0147] (2) 与实施例1相比，实施例12的首次效率、能量密度和100次循环容量保持率较好，这是因为实施例12中锂金属氮化物的粒径较小，有利于补锂效果的发挥；实施例12和实施例13相比，实施例13采用无定型结构的锂金属化合物，其电化学性能较实施例12差；

[0148] (3) 与实施例2相比，实施例14的首次效率、能量密度和100次循环容量保持率较差，这是因为SP的质量百分含量较低，与单壁碳纳米管构建的导电网络的导电性较实施例2差；

[0149] (4) 与实施例1相比，对比例1的首次效率、能量密度和100次循环容量保持率远低于实施例1，这是因为对比例1未加入锂金属氮化物；

[0150] (5) 与实施例1相比，对比例2-5的首次效率、能量密度和100次循环容量保持率远低于实施例1，这是因为实施例2-5的补锂材料电压平台较高，在锂离子电池工作电压范围内，首次充电过程中不能优先脱出锂离子，首次放电过程中，嵌锂容量高于锂金属氮化物，补锂效果有限。

[0151] 综上，本发明提供的正极片，采用锂金属氮化物作为正极补锂剂，所述锂金属氮化物的充放电电压平台低( $<2V$ )，其在锂离子电池工作电压范围内，首次充电过程中锂离子

优先脱出,放电过程中锂离子很难嵌入,产生多余的锂离子,所述多余的锂离子有效地补偿首次循环中不可逆反应造成活性锂的损失,具有良好的补锂效果,提升锂离子电池的首次效率、能量密度和循环保持率。

[0152] 所述锂金属氮化物,合成简单,易于制造,能够在空气中稳定存在,在正极浆料的制备过程中不会产生凝胶,分散效果好,与现有工艺有良好的兼容性,克服了现有技术中正极补锂剂对使用环境敏感、合成工艺难度高等缺陷。

[0153] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细结构特征,但本发明并不局限于上述详细结构特征,即不意味着本发明必须依赖上述详细结构特征才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

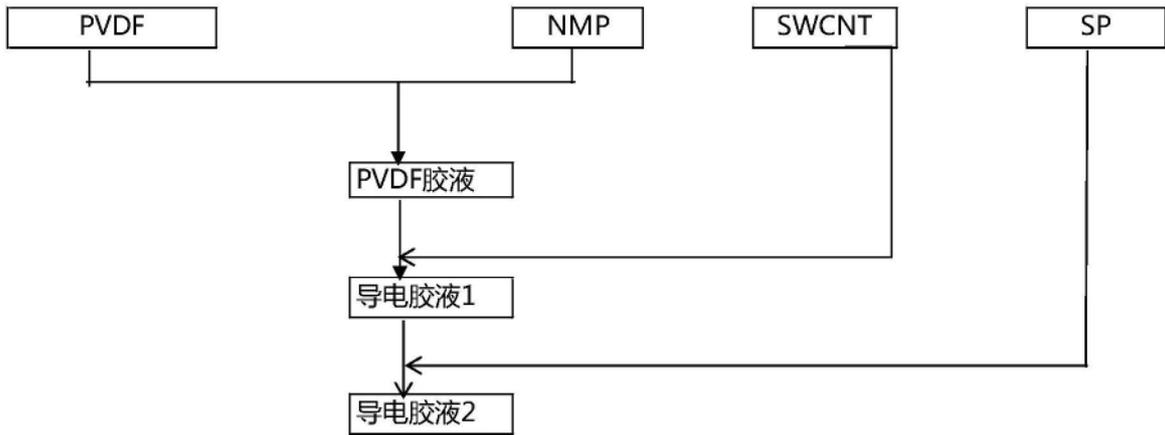


图1

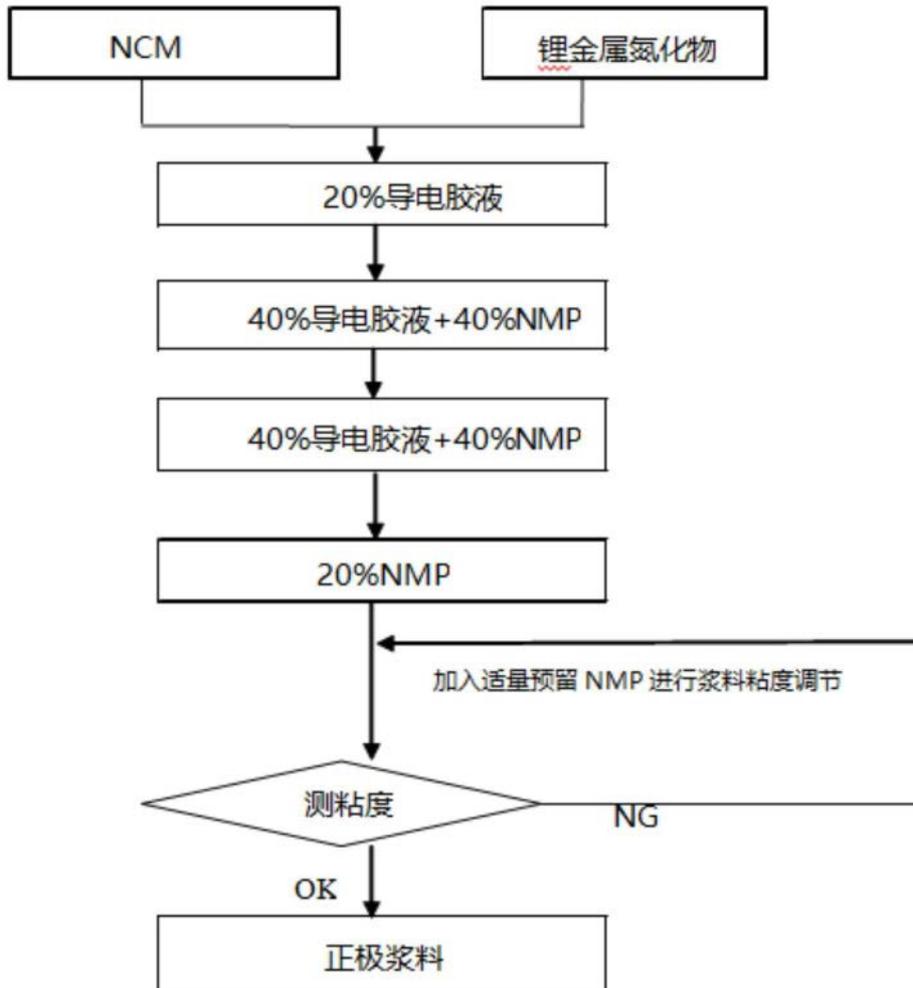


图2