



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114400322 A

(43) 申请公布日 2022.04.26

(21) 申请号 202210155845.2

(22) 申请日 2022.02.21

(71) 申请人 远景动力技术(江苏)有限公司

地址 214400 江苏省无锡市江阴市申港街
道申泰路66号

申请人 远景睿泰动力技术(上海)有限公司

(72) 发明人 吴冠宏 王云辉 莫方杰 孙化雨

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 刘二艳

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

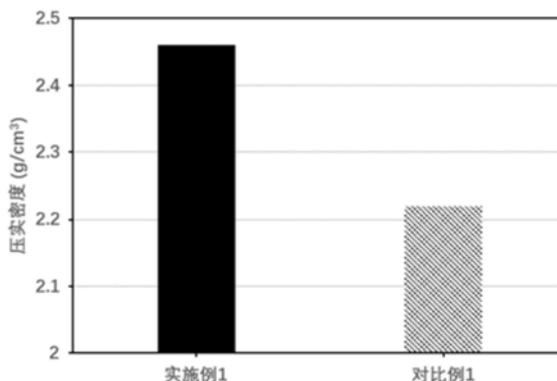
(54) 发明名称

正极活性材料、电化学装置和电子设备

(57) 摘要

本发明提供了一种正极活性材料、电化学装置和电子设备,正极活性材料包括第一活性材料和第二活性材料,第一活性材料包括磷酸锰铁锂;第一活性材料满足:Dmin为0.1至0.3 μm,D10为0.3至0.6 μm,D50为0.8至2.5 μm,D90为3.0至10 μm,第一活性材料和第二活性材料的D50之比为0.1至0.35;或者,第一活性材料满足:Dmin为0.2至0.4 μm,D10为1至3 μm,D50为7至11 μm,D90为15至25 μm,第一活性材料和第二活性材料的D50之比为3至14。采用本发明所述正极活性材料制备得到电极具有较高的压实密度,制备得到的电化学装置具有较高的能量密度和较好的循环稳定性。

极片压实密度



1. 一种正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料包括第一活性材料和第二活性材料,所述第一活性材料包括磷酸锰铁锂;

所述第一活性材料满足: D_{min} 为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$, D_{10} 为 $0.3\mu\text{m}$ 至 $0.6\mu\text{m}$, D_{50} 为 $0.8\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$, D_{90} 为 $3.0\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为 0.1 至 0.35 ;或者,

所述第一活性材料满足: D_{min} 为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $0.4\mu\text{m}$, D_{10} 为 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$, D_{50} 为 $7\mu\text{m}$ 至 $11\mu\text{m}$, D_{90} 为 $15\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$,所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为 3 至 14 。

2. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,所述第一活性材料的形态为纳米形态,所述第二活性材料的形态为二次球形态,所述第一活性材料和所述第二活性材料满足以下条件(a)至(b)中的至少一个:

(a) 所述第一活性材料和所述第二活性材料的质量比为 $(1$ 至 $5):1$;

(b) 所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为 0.11 至 0.15 。

3. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,所述第一活性材料的形态为二次球形态,所述第二活性材料的形态为纳米形态,所述第一活性材料和所述第二活性材料满足以下条件(c)至(d)中的至少一个:

(c) 所述第一活性材料和所述第二活性材料的质量比为 $1:(1$ 至 $5)$;

(d) 所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为 7 至 9 。

4. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,所述第一活性材料中的磷酸锰铁锂的通式为 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, $0.5 < x < 0.9$ 。

5. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,所述第二活性材料包括磷酸铁锂和/或磷酸锰铁锂。

6. 根据权利要求5所述的正极活性材料,其特征在于,所述第二活性材料中,所述磷酸铁锂满足以下条件(e)至(f)中的至少一个:

(e) 所述磷酸铁锂为纳米形态的磷酸铁锂,所述磷酸铁锂的粒径 D_{50} 为 $0.8\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$;

(f) 所述磷酸铁锂为二次球形态的磷酸铁锂,所述二次球形态的磷酸铁锂的粒径 D_{50} 为 $7\mu\text{m}$ 至 $11\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求5所述的正极活性材料,其特征在于,所述第二活性材料中,所述磷酸锰铁锂满足以下条件(g)至(h)中的至少一个:

(g) 所述磷酸锰铁锂为纳米形态的磷酸锰铁锂,所述磷酸锰铁锂的粒径 D_{50} 为 $0.8\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$;

(h) 所述磷酸锰铁锂为二次球形态的磷酸锰铁锂,所述磷酸锰铁锂的粒径 D_{50} 为 $7\mu\text{m}$ 至 $11\mu\text{m}$ 。

8. 一种电化学装置,其特征在于,所述电化学装置的正极中包括根据权利要求1至7任一项所述的正极活性材料。

9. 根据权利要求8所述的电化学装置,其特征在于,所述正极中还包括导电剂和粘结剂,所述正极中正极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 $(90$ 至 $99):1.5:2$ 。

10. 一种电子设备,其特征在于,所述电子设备中包括根据权利要求8或9所述的电化学装置。

正极活性材料、电化学装置和电子设备

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,涉及一种正极活性材料、电化学装置和电子设备。

背景技术

[0002] 磷酸锰锂是(LiMnPO_4)是一种和磷酸铁锂(LiFePO_4)一样具有橄榄石型结构的锂离子电池正极材料。相较于磷酸铁锂,磷酸锰锂具有更高的平台电压(4.1V vs. Li/Li^+),因此是更理想的高能量密度动力电池正极材料。然而,磷酸锰锂的本征电导率较低($<10^{-10}\text{S/cm}$),这将导致其电化学性能无法发挥出来。同时,充放电过程中锰存在较严重的姜-泰勒效应,并存在锰溶解的问题,导致较差的循环性能。

[0003] 现有技术主要通过对磷酸锰锂的锰位进行部分铁掺杂或替换,以得到磷酸锰铁锂($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$),来改善这些问题。但是现有技术中,为了满足能量密度的需求,磷酸锰铁锂往往需要较高比例的锰含量,高含量的锰会导致磷酸锰铁锂电导率的下降,因此常用降低一次颗粒尺寸、表面碳包覆、喷雾干燥制备二次球等方式改善电导率,然而,这些改善电导率的方式会降低磷酸锰铁锂的能量密度,同时,采用上述方式制备的材料在匀浆和涂布过程中易发生浆料凝胶、膜片开裂、掉粉等问题,限制了磷酸锰铁锂的进一步发展。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种正极活性材料、电化学装置和电子设备。本发明通过合理设计磷酸锰铁锂的尺寸,并将磷酸锰铁锂与其他特定尺寸的活性材料相配合,协同作用,解决了磷酸锰铁锂电导率较低的问题,同时提高了电极极片的压实密度、能量密度和电化学装置的循环稳定性。

[0005] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 第一方面,本发明提供了一种正极活性材料,所述正极活性材料包括第一活性材料和第二活性材料,所述第一活性材料包括磷酸锰铁锂;

[0007] 所述第一活性材料满足: D_{\min} 为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$, D_{10} 为 $0.3\mu\text{m}$ 至 $0.6\mu\text{m}$, D_{50} 为 $0.8\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$, D_{90} 为 $3.0\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为 0.1 至 0.35 ;或者,

[0008] 所述第一活性材料满足: D_{\min} 为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $0.4\mu\text{m}$, D_{10} 为 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$, D_{50} 为 $7\mu\text{m}$ 至 $11\mu\text{m}$, D_{90} 为 $15\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$,所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为 3 至 14 。

[0009] 本发明中,所述第一活性材料满足: D_{\min} 为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$,例如可以是 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ 或 $0.3\mu\text{m}$ 等; D_{10} 为 $0.3\mu\text{m}$ 至 $0.6\mu\text{m}$,例如可以是 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.35\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.45\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.55\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 等; D_{50} 为 $0.8\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$,例如可以是 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $1.7\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $1.9\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.1\mu\text{m}$ 、 $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.3\mu\text{m}$ 、 $2.4\mu\text{m}$ 或 $2.5\mu\text{m}$ 等; D_{90} 为 $3.0\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,例如可以是 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 等;所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为 0.1 至 0.35 ,例如可以是 0.1 、 0.15 、 0.2 、 0.25 、 0.3 或 0.35 等。

[0010] 本发明中,所述第一活性材料满足: D_{min} 为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $0.4\mu\text{m}$,例如可以是 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.35\mu\text{m}$ 或 $0.4\mu\text{m}$ 等; D_{10} 为 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$,例如可以是 $1\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 或 $3\mu\text{m}$ 等; D_{50} 为 $7\mu\text{m}$ 至 $11\mu\text{m}$,例如可以是 $7\mu\text{m}$ 、 $7.5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $8.5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $9.5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $10.5\mu\text{m}$ 或 $11\mu\text{m}$ 等; D_{90} 为 $15\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$,例如可以是 $15\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $19\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $21\mu\text{m}$ 、 $22\mu\text{m}$ 、 $23\mu\text{m}$ 、 $24\mu\text{m}$ 或 $25\mu\text{m}$ 等;所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为3至14,例如可以是3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13或14等。

[0011] 目前广泛应用的磷酸锰铁锂粉末的压实密度往往仅有 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$,远低于磷酸铁锂的压实密度($2.4\text{g}/\text{cm}^3$),因此,其作为正极活性材料使用时将导致电池的体积能量密度较低。此外,现有技术中通过降低磷酸锰铁锂一次颗粒尺寸或进行表面碳包覆来改善材料的电导率的方式容易进一步降低材料的压实密度,并导致磷酸锰铁锂的比表面积相对较高,极片制成较为困难,电化学装置的能量密度和循环稳定性均较差等问题。

[0012] 本发明中选用了特定尺寸的磷酸锰铁锂,并将特定尺寸的磷酸锰铁锂与其他尺寸的第二活性材料相配合使用,材料之间尺寸搭配合理,协同作用,制备得到的正极活性材料具有较为合适的比表面积和良好的电化学性能,能够解决磷酸锰铁锂电导率较低的问题,也能够改善在匀浆和涂布过程浆料凝胶、膜片开裂、掉粉等问题,降低了粘结剂的含量,提高了极片的压实密度和能量密度,同时提高了电化学装置的循环稳定性。

[0013] 优选地,所述第一活性材料的形态为纳米形态,所述第二活性材料的形态为二次球形态。

[0014] 优选地,所述第一活性材料和所述第二活性材料的质量比为(1至5):1,例如可以是1:1、2:1、3:1、4:1或5:1等。

[0015] 优选地,所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为0.11至0.15,例如可以是0.11、0.12、0.13、0.14或0.15等。

[0016] 优选地,所述第一活性材料的形态为二次球形态,所述第二活性材料的形态为纳米形态。

[0017] 优选地,所述第一活性材料和所述第二活性材料的质量比为1:(1至5),例如可以是1:1、2:1、3:1、4:1或5:1等。

[0018] 优选地,所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为7至9,例如可以是7、7.5、8、8.5或9等。

[0019] 本发明中纳米形态指活性材料的一次颗粒的平均粒径在一纳米到数百纳米的范围内,其在测试过程中存在团聚致使粒径测试结果偏大的问题,但本发明优选的纳米形态的活性材料在制备正极的过程中以纳米形态分布;二次球形态指由一次颗粒经喷雾干燥、烧结等物理或化学过程形成的二次颗粒,其在制备正极的过程中以二次球形态分布。

[0020] 本发明优选采用纳米形态的一次颗粒的活性材料与二次球形态的活性材料配合使用,级配效果更好,特定比例的纳米形态颗粒填充于二次球形态的颗粒之间,提升空间的利用率,提高压实密度以及体积能量密度,同时,引入二次球形态的活性材料能够降低浆料的比表面积,特定含量的纳米形态颗粒和二次球形态颗粒配比,提高匀浆涂布的制程性能,采用这种组合搭配制备得到的正极活性材料形态更为规整,循环性能显著提升。

[0021] 优选地,所述第一活性材料中的磷酸锰铁锂的通式为 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, $0.5 < x < 0.9$,例如可以是0.5、0.6、0.7、0.8或0.9等。

[0022] 作为本发明所述正极活性材料的优选技术方案,所述第二活性材料包括磷酸铁锂和/或磷酸锰铁锂。

[0023] 本发明中第二活性材料可以选用磷酸铁锂和/或磷酸锰铁锂,当选用磷酸锰铁锂时,对其化学式不做限定,其只需粒径合适即可与第一活性材料中的磷酸锰铁锂搭配使用。

[0024] 作为本发明所述正极活性材料的优选技术方案,所述磷酸铁锂为纳米形态的磷酸铁锂,所述磷酸铁锂的粒径D50为0.8 μm 至2.5 μm ,例如可以是0.8 μm 、0.9 μm 、1 μm 、1.1 μm 、1.2 μm 、1.3 μm 、1.4 μm 、1.5 μm 、1.6 μm 、1.7 μm 、1.8 μm 、1.9 μm 、2 μm 、2.1 μm 、2.2 μm 、2.3 μm 、2.4 μm 或2.5 μm 等。

[0025] 优选地,所述磷酸铁锂为二次球形态的磷酸铁锂,所述二次球形态的磷酸铁锂的粒径D50为7 μm 至11 μm ,例如可以是7 μm 、7.5 μm 、8 μm 、8.5 μm 、9 μm 、9.5 μm 、10 μm 、10.5 μm 或11 μm 等。

[0026] 优选地,所述磷酸锰铁锂为纳米形态的磷酸锰铁锂,所述磷酸锰铁锂的粒径D50为0.8 μm 至2.5 μm ,例如可以是0.8 μm 、0.9 μm 、1 μm 、1.1 μm 、1.2 μm 、1.3 μm 、1.4 μm 、1.5 μm 、1.6 μm 、1.7 μm 、1.8 μm 、1.9 μm 、2 μm 、2.1 μm 、2.2 μm 、2.3 μm 、2.4 μm 或2.5 μm 等。

[0027] 优选地,所述磷酸锰铁锂为二次球形态的磷酸锰铁锂,所述磷酸锰铁锂的粒径D50为7 μm 至11 μm ,例如可以是7 μm 、7.5 μm 、8 μm 、8.5 μm 、9 μm 、9.5 μm 、10 μm 、10.5 μm 或11 μm 等。

[0028] 第二方面,本发明提供了一种电化学装置,所述电化学装置的正极中包括根据第一方面所述的正极活性材料。

[0029] 采用本发明所述正极活性材料制备得到的电化学装置,具有较高的能量密度和较好的循环稳定性。

[0030] 在一些实施方式中,所述电化学装置包括锂离子电池,但本申请不限于此。

[0031] 优选地,所述正极中还包括正极活性材料、导电剂和粘结剂,所述正极中正极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为(90至99):1.5:2,例如可以是90:1.5:2、91:1.5:2、92:1.5:2、93:1.5:2、94:1.5:2、95:1.5:2、96:1.5:2、97:1.5:2、98:1.5:2或99:1.5:2等。

[0032] 优选地,所述导电剂包括导电炭黑(Super P)和/或导电碳管(CNT)。

[0033] 优选地,所述粘结剂包括聚偏氟乙烯(PVDF)。

[0034] 优选地,所述正极中正极活性材料、导电炭黑、导电碳管和聚偏氟乙烯的质量比为(90至99):1:0.5:2,例如可以是90:1:0.5:2、91:1:0.5:2、92:1:0.5:2、93:1:0.5:2、94:1:0.5:2、95:1:0.5:2、96:1:0.5:2、97:1:0.5:2、98:1:0.5:2或99:1:0.5:2等。

[0035] 本发明对正极的制备方法不做限定,例如可以将一定比例的正极活性材料、导电剂和粘结剂在溶剂中混合,得到正极浆料,然后将制备得到的正极浆料均匀涂布至集流体表面,干燥后得到所述正极。

[0036] 示例性地,所述电化学装置还包括负极、隔膜和电解液。

[0037] 示例性地,所述负极中的负极活性材料的种类包括但不限于人造石墨、天然石墨、硬碳或硅中的任意一种或者至少两种的组合,例如可以是人造石墨和天然石墨的组合,硬碳和硅的组合,天然石墨和硅的组合,或人造石墨、天然石墨、硬碳和硅的组合等。

[0038] 示例性地,所述电解液包括锂盐和非水溶剂。

[0039] 本发明中,采用所述正极组装电化学装置的方法为现有技术,本领域技术人员可参照现有技术公开的方法进行组装。以锂离子电池为例,将正极、隔膜、负极按顺序卷绕或

堆叠形成电芯,装入电池壳中,注入电解液,化成,封装,得到电化学装置。

[0040] 第三方面,本发明提供了一种电子设备,所述电子设备中包括根据第二方面所述的电化学装置。

[0041] 示例性地,本发明所述电子设备可以是移动电脑、便携式电话、存储卡、液晶电视、汽车、摩托车、电机、钟表、照相机等。

[0042] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0043] 本发明中选用了特定尺寸的磷酸锰铁锂,并将特定尺寸的磷酸锰铁锂与其他尺寸的第二活性材料相配合使用,材料之间尺寸搭配合理,协同作用,制备得到的正极活性材料具有较为合适的比表面积和良好的电化学性能,能够解决磷酸锰铁锂电导率较低的问题,也能够改善在匀浆和涂布过程浆料凝胶、膜片开裂、掉粉等问题,降低了粘结剂的含量,提高了极片的压实密度和能量密度,同时提高了电化学装置的循环稳定性。

附图说明

[0044] 图1是本发明实施例1和对比例1中正极极片的压实密度对比图。

具体实施方式

[0045] 下面通过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。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例提供了一种正极活性材料,所述正极活性材料包括第一活性材料和第二活性材料,第一活性材料为纳米形态的磷酸锰铁锂($\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$),第二活性材料为二次球形态的磷酸铁锂(LiFePO_4),第一活性材料和第二活性材料的质量比为4.85:1;

[0048] 第一活性材料中的纳米形态的磷酸锰铁锂的粒径 D_{\min} 为 $0.24\mu\text{m}$, D_{10} 为 $0.4\mu\text{m}$, D_{50} 为 $1.1\mu\text{m}$, D_{90} 为 $9.6\mu\text{m}$;第二活性材料中的二次球形态的磷酸铁锂的粒径 D_{50} 为 $8.6\mu\text{m}$,所述第一活性材料和所述第二活性材料的粒径 D_{50} 之比为0.13。

[0049] 本发明还提供了上述正极活性材料的制备方法,包括:将质量比为80:16.5的磷酸锰铁锂和磷酸铁锂置于容器中高速搅拌混合,转速为1500r/min,得到所述正极活性材料。

[0050] 本实施例还提供了一种电化学装置,所述电化学装置的正极中包括上述正极活性材料,所述电化学装置的制备方法包括:

[0051] (1) 正极的制备:将Super P、CNT、氮甲基吡咯烷酮(NMP)、PVDF以质量比1:0.5:80:2高速分散搅拌2h,转速为1500r/min,制备成导电浆液,将正极活性材料与导电浆液高速搅拌混合,制备成具有一定粘度的正极浆料,正极浆料中磷酸锰铁锂、磷酸铁锂、Super P、CNT、氮甲基吡咯烷酮和PVDF的质量比为80:16.5:1:0.5:80:2,然后,将制备的浆料利用刮刀均匀地涂布在铝箔上,置于鼓风干燥箱中,在 120°C 下,干燥20min得到正极,正极中正极活性材料的面密度为 $20\text{mg}/\text{cm}^2$;

[0052] (2) 负极的制备:将质量比为96:2:2的石墨、导电炭黑和羧甲基纤维素分散于NMP中,制备成具有一定粘度的负极浆料,然后,将制备的浆料利用刮刀均匀地涂布在铜箔表面,在 120°C 下,干燥20min,得到负极;

[0053] (3) 电化学装置的组装:电解液采用浓度为1M的 LiPF_6 电解液,电解液中溶剂为质

量比为1:1:1的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC),隔膜采用厚度为8 μ m的PE基膜,然后采用上述正极和负极,组装并使用铝塑膜进行封装,得到所述电化学装置。

[0054] 实施例2和实施例3是在实施例1步骤的基础上进行参数变更,具体变更的参数如表1所示。

[0055] 一、压实密度测试

[0056] 将本发明实施例和对比例中制备得到的正极以20MPa的压力辊压,得到正极极片,然后将其质量除以(厚度 \times 面积)得到压实密度。

[0057] 二、能量密度测试

[0058] 采用盛弘电器股份有限公司电池性能测试系统(测试柜),设备型号为BTS05/10C8D-HP,将实施例和对比例的电化学装置放在测试柜于25 $^{\circ}$ C进行测试,测试电化学装置在0.33C时充电至100%SOC,静置30min后,0.33C放电至0%SOC,记录放电能量,放电能量除以正极极片厚度获得能量密度。

[0059] 三、循环稳定性测试

[0060] 采用盛弘电器股份有限公司电池性能测试系统(测试柜),设备型号为BTS05/10C8D-HP,将实施例和对比例的电化学装置放在测试柜于25 $^{\circ}$ C进行测试,测试电池在1C/1C循环时放电容量,以第100次放电容量除以第一圈放电容量,即得第100次容量保持率。

[0061] 实施例1至3的测试结果如表2所示。

[0062] 表1

	第一活性材料					第二活性材料		第一活性材料和第二活性材料的D50之比和质量比	
	种类	粒径(μ m)				种类	D50(μ m)	D50之比	质量比
		D _{min}	D10	D50	D90				
[0063] 实施例1	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	0.24	0.4	1.1	9.6	二次球形态的磷酸铁锂	8.6	0.13	4.85:1
实施例2	二次球形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	0.2	1	7	15	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} P O ₄	0.8	8.75	1:1
[0064] 实施例3	二次球形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	0.4	3	11	25	纳米形态的磷酸铁锂	2.5	4.4	1:5

[0065] 表2

	压实密度 (g/cm ³)	能量密度 (Wh/L)	容量保持率 (%)
实施例1	2.46	1391	99.7
实施例2	2.48	1450	99.0
实施例3	2.62	1551	98.8

[0067] 实施例4是在实施例2步骤的基础上进行参数变更,具体变更的参数及测试结果如表3所示。

[0068] 表3

	第一活性材料		第二活性材料		D50之比	压实密度 (g/cm ³)	能量密度 (Wh/L)	容量保持率 (%)
	种类	D50(μm)	种类	D50(μm)				
[0069] 实施例2	二次球形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	7	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	0.8	8.75	2.48	1459	99.0
实施例4	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	2.5	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	0.8	3.13	2.28	1265	73.9

[0070] 通过表3中实施例2和实施例4的对比可知,采用两种不同形态的第一活性材料和第二活性材料配合使用效果更好,当第一活性材料和第二活性材料均为纳米形态时,其比表面积较大,极片制备过程中会出现开裂、凝胶、掉粉等问题,两种材料的级配效果较差,制备得到的正极活性材料的压实密度和循环稳定性均会降低,因此,实施例2的技术效果好于实施例4的技术效果。

[0071] 实施例5至7、对比例1至2是在实施例1步骤的基础上进行参数变更,具体变更的参数及测试结果如表4至5所示。

[0072] 表4

	第一活性材料和第二活性材料的质量比	压实密度(g/cm ³)	能量密度(Wh/L)	容量保持率(%)
[0073] 实施例1	4.85:1	2.46	1391	99.0
实施例5	6:1	2.38	1295	88.1
实施例6	0.5:1	2.23	1237	98.7

[0074] 通过表4中实施例1与实施例5至6的对比可知,本发明中第一活性材料和第二活性材料的含量存在优选,两者以合适比例混合时效果最好;当第一活性材料含量偏高时,级配效果不明显,压实密度提升不明显,且制程较差循环性能不佳,当第一活性材料含量偏低

时,压实密度几乎无提升,因此,实施例5至6的能量密度低于实施例1。

[0075] 表5

	第一活性材料	压实密度(g/cm ³)	能量密度(Wh/L)	容量保持率(%)
[0076] 实施例 1	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	2.46	1391	99.0
实施例 7	纳米形态的 LiMn _{0.3} Fe _{0.7} PO ₄	2.47	1322	99.7

[0077] 通过表5中实施例1与实施例7的对比可知,本发明中磷酸锰铁锂的铁锰比存在优选,为实现更高能量密度,选择更高锰铁比。

[0078] 表6

	第一活性材料		第二活性材料		D50 之比	压实密度 (g/cm ³)	能量密度 (Wh/L)	容量保持 率(%)
	种类	D50 (μm)	种类	D50 (μm)				
[0079] 实施例 1	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	1.1	二次球形态 的磷酸铁锂	8.6	0.13	2.46	1391	99.0
实施例 8	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	1.1	二次球形态 的磷酸铁锂	4.4	0.25	2.40	1357	97.8
对比例 1	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	1.1	纳米形态的 磷酸铁锂	1.2	0.92	2.22	1232	84.2
对比例 2	纳米形态的 LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄	0.5	纳米形态的 磷酸铁锂	1.2	0.41	2.12	1199	71.8

[0080] 通过表6中实施例1和实施例8、对比例1至2的对比可知,本发明中选用合适粒径D50的第一活性材料和合适粒径比值的第二活性材料有利于提升正极活性材料的综合性能;实施例8中粒径D50比超过0.11至0.15的范围,对比例1和2中第一活性材料和所述第二活性材料的粒径D50比值均超出本发明(0.1至0.35)或(3至14)的范围,且对比例2中纳米形态的磷酸锰铁锂的粒径D50较小,制备得到的极片的压实密度较低,图1为本发明实施例1和对比例制备得到的极片的压实密度的对比,从图1能够看出,实施例1中极片的压实密度比对比例1的压实密度高约0.24g/cm³,电化学装置的能量密度和循环稳定性均较差。

[0081] 综上实施例1至8可知,本发明通过合理设计磷酸锰铁锂的尺寸,并将磷酸锰铁锂与其他特定尺寸的活性材料相配合,协同作用,解决了磷酸锰铁锂电导率较低的问题,同时

提高了电极极片的压实密度、能量密度和电化学装置的循环稳定性。

[0082] 以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

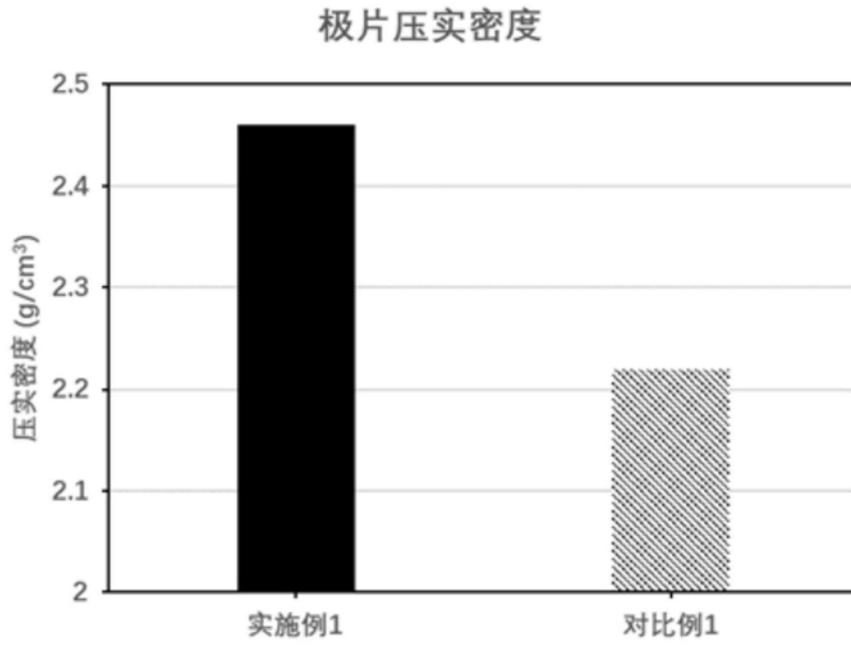


图1