



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115295768 A

(43) 申请公布日 2022.11.04

(21) 申请号 202211195629.7

(22) 申请日 2022.09.29

(71) 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号

(72) 发明人 黄腾 胡瑜磊 许占 袁晓涛 何科峰

(74) 专利代理机构 深圳众鼎专利商标代理事务所(普通合伙) 44325

专利代理师 姚章国

(51) Int. Cl.

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

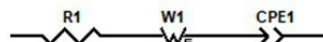
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种正极片及锂离子电池

(57) 摘要

为克服现有磷酸铁锂电池存在由导电剂构建的导电网络性能不足的问题,本发明提供了一种正极片,包括正极材料层,所述正极材料层包括正极活性材料和导电剂,所述正极活性材料选自磷酸铁锂类材料,所述导电剂包括有炭黑,所述正极材料层满足以下条件: $3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \varepsilon) \leq 30.0\%$ 。同时,本发明还公开了包括上述正极片的锂离子电池。本发明提供的正极片将正极材料层本身的物理性质与导电网络的构建相关联,有效优化了正极材料层的液相扩散阻抗以及电子传导性能,提升了正极片的动力学性能。



1. 一种正极片,其特征在于,包括正极材料层,所述正极材料层包括正极活性材料和导电剂,所述正极活性材料选自磷酸铁锂类材料,所述导电剂包括炭黑,所述正极材料层满足以下条件:

$$3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \epsilon) \leq 30.0\%$$

其中,x为所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比;

a为以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比;

τ 为所述正极材料层的电极曲折度;

ϵ 为所述正极材料层的孔隙率。

2. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述正极材料层满足以下条件:

$$3.5\% \leq 100 * x * a / (\tau / \epsilon) \leq 15\%。$$

3. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x为30%~100%。

4. 根据权利要求3所述的正极片,其特征在于,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x为40%~70%。

5. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性材料为100%计导电剂的重量百分比a为0.5%~2.5%。

6. 根据权利要求5所述的正极片,其特征在于,以所述正极活性材料为100%计导电剂的重量百分比a为0.75%~1.5%。

7. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述正极材料层的电极曲折度 τ 为1.5~3.5。

8. 根据权利要求7所述的正极片,其特征在于,所述正极材料层的电极曲折度 τ 为2.5~3.2。

9. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述正极材料层的孔隙率 ϵ 为10%~40%。

10. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述正极材料层的孔隙率 ϵ 为15%~30%。

11. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述炭黑的平均粒径为20-100 nm。

12. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述导电剂还包括碳纳米管和石墨烯中的一种或多种。

13. 根据权利要求12所述的正极片,其特征在于,所述碳纳米管的平均直径为2-60nm,平均长度为1-15 μ m;所述石墨烯的平均厚度为1-100 nm,平均长度为0.2-20 μ m,平均宽度为0.2-20 μ m。

14. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述正极材料层为单层结构。

15. 根据权利要求1所述的正极片,其特征在于,所述正极材料层包括多层正极涂层,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x为多层正极涂层中炭黑质量总和与导电剂质量总和的百分比。

16. 根据权利要求11所述的正极片,其特征在于,所述正极片还包括有集流体,所述正极材料层设置于所述集流体上,沿远离所述集流体的方向,多层所述正极涂层的炭黑含量逐层增大,多层所述正极涂层的其他添加剂含量逐层降低。

17. 一种锂离子电池,其特征在于,包括如权利要求1~16任意一项所述的正极片。

一种正极片及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于二次电池技术领域,具体涉及一种正极片及锂离子电池。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂材料是一种极其安全而且性能优异的锂离子电池正极材料,在动力电池领域应用广泛。受结构限制,磷酸铁锂材料自身的电子导电率很低,限制了其在锂离子电池中的发挥。目前在磷酸铁锂电极中都会选择加入导电剂,导电剂的首要作用是提高电子导电率,导电剂在活性物质之间、活性物质与集流体之间起到收集微电流的作用以减小电极的接触电阻,提高锂电池中电子的迁移速率,降低电池极化。此外,导电剂也可以提高极片加工性,促进电解液对极片的浸润,对应电极液相扩散阻抗的变化。但是对于需要加入何种导电剂以及导电剂的加入量,并没有普适的规则。传统的电极,导电剂的使用过于单一,导电剂与导电剂之间搭配难以形成比较高效的导电网络。同一种导电剂配方往往会应用在不同的电极中,对于不同电极材料来说,采用同种导电剂配方往往得到不同的作用,因此,现有导电剂添加配比不能充分发挥电极性能。

发明内容

[0003] 针对现有磷酸铁锂电池存在由导电剂构建的导电网络性能不足的问题,本发明提供了一种正极片及锂离子电池。

[0004] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案如下:

一方面,本发明提供了一种正极片,包括正极材料层,所述正极材料层包括正极活性材料和导电剂,所述正极活性材料选自磷酸铁锂类材料,所述导电剂包括炭黑,所述正极材料层满足以下条件:

$$3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \epsilon) \leq 30.0\%$$

其中,x为所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比;

a为以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比;

τ 为所述正极材料层的电极曲折度;

ϵ 为所述正极材料层的孔隙率。

[0005] 可选的,所述正极材料层满足以下条件:

$$3.5\% \leq 100 * x * a / (\tau / \epsilon) \leq 15\%。$$

[0006] 可选的,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x为30%~100%。

[0007] 可选的,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x为40%~70%。

[0008] 可选的,以所述正极活性材料为100%计导电剂的重量百分比a为0.5%~2.5%。

[0009] 可选的,以所述正极活性材料为100%计导电剂的重量百分比a为0.75%~1.5%。

[0010] 可选的,所述正极材料层的电极曲折度 τ 为1.5~3.5。

[0011] 可选的,所述正极材料层的电极曲折度 τ 为2.5~3.2。

[0012] 可选的,所述正极材料层的孔隙率 ϵ 为10%~40%。

- [0013] 可选的,所述正极材料层的孔隙率 ε 为15%~30%。
- [0014] 可选的,所述炭黑的平均粒径为20-100 nm。
- [0015] 可选的,所述导电剂还包括碳纳米管和石墨烯中的一种或多种。
- [0016] 可选的,所述碳纳米管的平均直径为2-60nm,平均长度为1-15 μm ;所述石墨烯的平均厚度为1-100 nm,平均长度为0.2-20 μm ,平均宽度为0.2-20 μm 。
- [0017] 可选的,所述正极材料层为单层结构。
- [0018] 可选的,所述正极材料层包括多层正极涂层,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为多层正极涂层中炭黑质量总和与导电剂质量总和的百分比。
- [0019] 可选的,所述正极片还包括有集流体,所述正极材料层设置于所述集流体上,沿远离所述集流体的方向,多层所述正极涂层的炭黑含量逐层增大,多层所述正极涂层的其他添加剂含量逐层降低。
- [0020] 另一方面,本发明提供了一种锂离子电池,包括如上所述的正极片。
- [0021] 根据本发明提供的正极片,发明人基于磷酸铁锂电池的正极体系,通过大量试验对导电剂的使用规则,即对导电剂的添加比例与电极结构之间的交互关系进行了试验,发现:控制所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 、以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比 a 、所述正极材料层的电极曲折度 τ 和所述正极材料层的孔隙率 ε 满足关系式 $3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \varepsilon) \leq 30.0\%$ 的限定,能够使正极材料层本身的物理性质与导电网络的构建相关联,有效优化正极材料层的液相扩散阻抗以及电子传导性能,提升正极片的动力学性能。

附图说明

- [0022] 图1是本发明提供的等效电路图。

具体实施方式

- [0023] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。
- [0024] 在本发明的描述中,“磷酸铁锂类材料”指代含有磷酸铁锂的正极活性材料,在一些情况下,所述磷酸铁锂的表面还包括有碳包覆层以形成所述正极活性材料。
- [0025] 在本发明的描述中,“所述炭黑的平均粒径”扫描电镜图片测量300个炭黑,由300个炭黑的粒径取平均值得出。
- [0026] 在本发明的描述中,“所述碳纳米管的平均长度”、“所述碳纳米管的平均直径”均由扫描电镜图片测量300个碳纳米管后取平均值得出。
- [0027] “所述石墨烯的平均厚度”、“所述石墨烯的平均长度”和“所述石墨烯的平均厚度”由扫描电镜图片测量300个石墨烯,“所述石墨烯的平均厚度”由石墨烯的厚度取平均值得出,“所述石墨烯的平均长度”由石墨烯的最长径取平均值得出,所述石墨烯的最长径即所述石墨烯表面相距最远的两点之间的距离,“所述石墨烯的平均宽度”由石墨烯与最长径垂直的方向的最大宽度取平均值得出,所述石墨烯与最长径垂直的方向的最大宽度指的是所述石墨烯在与所述最长径垂直方向上的宽度的最大值。

[0028] 本发明实施例提供了一种正极片,包括正极材料层,所述正极材料层包括正极活性材料和导电剂,所述正极活性材料选自磷酸铁锂类材料,所述导电剂包括有炭黑,所述正极材料层满足以下条件:

$$3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \epsilon) \leq 30.0\%$$

其中,x为所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比;

a为以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比;

τ 为所述正极材料层的电极曲折度;

ϵ 为所述正极材料层的孔隙率。

[0029] 发明人基于磷酸铁锂电池的正极体系,通过大量试验对混合导电剂的使用规则,即对导电剂的添加比例与电极结构之间的交互关系进行了试验,发现:控制所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x、以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比a、所述正极材料层的电极曲折度 τ 和所述正极材料层的孔隙率 ϵ 满足关系式 $3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \epsilon) \leq 30.0\%$ 的限定,能够使正极材料层本身的物理性质与导电网络的构建相关联,有效优化正极材料层的液相扩散阻抗以及电子传导性能,提升正极片的动力学性能。

[0030] 在一些实施例中,所述正极材料层满足以下条件:

$$3.5\% \leq 100 * x * a / (\tau / \epsilon) \leq 15\%。$$

[0031] 通过对上述关系式范围的进一步限制,定义了磷酸铁锂正极中的导电网络构建规则,并且这种规则是和材料电极结构选择有交互作用的,通过多元导电剂中炭黑的添加比例与正极材料的结构参数相匹配,在某一范围内能够实现液相扩散阻抗的最优值,即实现动力学的最优提升,保证在不同磷酸铁锂正极结构参数条件下也能通过导电剂的比例优选构建有效的导电网络。

[0032] 在一些实施例中,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x为30%~100%。

[0033] 具体的,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x可以为30%、33%、36%、39%、40%、43%、46%、49%、50%、53%、56%、59%、60%、63%、66%、69%、70%、73%、76%、79%、80%、83%、86%、89%、90%、93%、96%、99%或100%。

[0034] 在一些实施例中,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x为40%~70%。

[0035] 炭黑具有高的保液能力,有利于锂离子在电极中的扩散过程,通过调节所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比x处于上述范围时,有利于保证所述正极材料层的保液量,进而提高锂离子在正极材料层与电解液之间的扩散效率,进一步的,为提高正极材料层的电子传导性能,可在所述导电剂中加入除炭黑外的其他导电剂,通过复合导电剂的使用从点、线、面多维度构建了高效的导电网络,以提高其电子传导效率。

[0036] 在一些实施例中,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比a为0.5%~2.5%。

[0037] 具体的,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比a可以为0.5%、0.6%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%、1.4%、1.7%、1.9%、2%、2.1%、2.3%、2.4%或2.5%。

[0038] 在一些实施例中,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比a为0.75%~1.5%。

[0039] 随着导电剂的含量的提高,有利于提高正极片的电子导通能力,但是过高的导电剂添加对于正极片的电子导通能力提高的影响较小,同时会导致能量密度的下降,通过对

于导电剂的添加量限制,综合上述关系式的限定,能够在保证较低的导电剂添加量的前提下提高导电剂之间的接触面积,降低正极片的阻抗,同时避免添加过多导电剂导致的电池能量密度减低的问题。

[0040] 在一些实施例中,所述正极材料层的电极曲折度 τ 为1.5~3.5。

[0041] 在具体的实施例中,所述正极材料层的电极曲折度 τ 可以为1.5、1.7、1.9、2、2.1、2.3、2.4、2.5、2.7、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4或3.5。

[0042] 在一些实施例中,所述正极材料层的电极曲折度 τ 为2.5~3.2。

[0043] 电极曲折度 τ 代表了多孔电极传输路径的弯曲程度。具体的,电极曲折度 τ 可通过极片FIB-SEM的三维重构仿真拟合测试得到,当所述正极材料层的电极曲折度 τ 处于上述范围时,有利于提高锂离子在正极材料层中的嵌入和脱出效率,以及所述正极材料层中电解液的浸润和扩散,同时保证正极活性材料之间具有合适的距离,提高电解液的扩散效率同时减少对于电子传导的影响。

[0044] 在一些实施例中,所述正极材料层的孔隙率 ε 为10%~40%。

[0045] 在具体的实施例中,所述正极材料层的孔隙率 ε 可以为10%、12%、13%、16%、19%、20%、23%、26%、29%、30%、33%、36%、39%或40%。

[0046] 在一些实施例中,所述正极材料层的孔隙率 ε 为15%~30%。

[0047] 当所述正极材料层的孔隙率 ε 处于上述范围中时,能够使所述正极材料层具有较高的保液量,保证电解液对于正极材料层的充分渗透,减小离子传导阻抗。

[0048] 同时,通过试验可知,所述正极材料层的孔隙率 ε 与所述正极材料层的电极曲折度 τ 共同影响电解液在正极材料层中的扩散阻抗, τ/ε 是电解液扩散的主要影响因素, τ/ε 值越大代表液相扩散阻抗越大,需要添加更多的导电剂炭黑,以提高正极材料层中的保液量,以抵消液相扩散阻抗的影响; τ/ε 值越小,炭黑添加的比例可以相应减少。因此,可根据电极材料的结构对炭黑导电剂的添加比例进行调控,从而能够优化正极材料层的液相扩散阻抗,提高电极的动力学性能。

[0049] 在一些实施例中,所述炭黑的平均粒径为20-100 nm。

[0050] 在具体的实施例中,所述炭黑的平均粒径可以为20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm或100 nm。

[0051] 在一些实施例中,所述导电剂还包括碳纳米管和石墨烯中的一种或多种。

[0052] 在一些实施例中,所述碳纳米管的平均直径为2-60nm,平均长度为1-15 μm ;所述石墨烯的平均厚度为1-100 nm,平均长度为0.2-20 μm ,平均宽度为0.2-20 μm 。

[0053] 具体的,所述碳纳米管的平均直径可以为2nm、5nm、9nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm、50nm、55nm或60nm。所述碳纳米管的平均长度可以为1 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3.5 μm 、4.5 μm 、5.0 μm 、6.5 μm 、7.0 μm 、8.5 μm 、9.0 μm 、10.5 μm 、12 μm 、14.5 μm 或15 μm 。

[0054] 所述石墨烯的平均厚度可以为1nm、2nm、5nm、9nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm、50nm、55nm、60nm、70nm、75nm、80nm、85nm、90nm或100 nm,所述石墨烯的平均长度可以为0.2 μm 、1 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3.5 μm 、4.5 μm 、5.0 μm 、6.5 μm 、7.0 μm 、8.5 μm 、9.0 μm 、10.5 μm 、12 μm 、14.5 μm 、15 μm 或20 μm ,所述石墨烯的平均宽度为可以为0.2 μm 、1 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3.5 μm 、4.5 μm 、5.0 μm 、6.5 μm 、7.0 μm 、8.5 μm 、9.0 μm 、10.5 μm 、12 μm 、14.5 μm 、15 μm 或20 μm 。

[0055] 所述导电剂的形态与其在正极材料层之间相互搭接的面积以及导电剂与正极活

性材料之间的接触面积相关,通过限制所述碳纳米管、所述炭黑和所述导电石墨的形态参数,有利于在导电剂之间,以及导电剂和正极活性材料之间构建合理的导电网络,减少正极片的内部接触电阻。

[0056] 在一些实施例中,所述正极材料层为单层结构。

[0057] 在另一些实施例中,所述正极材料层包括多层正极涂层,所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为多层正极涂层中炭黑质量总和与导电剂质量总和的百分比。

[0058] 在一些实施例中,所述正极片还包括有集流体,所述正极材料层设置于所述集流体上,沿远离所述集流体的方向,多层所述正极涂层的炭黑含量逐层增大,多层所述正极涂层的其他添加剂含量逐层降低。

[0059] 对于多次正极涂层的结构,各层中的导电剂选用炭黑与其他导电剂复合的导电剂体系,其中炭黑具有高的保液能力,有利于锂离子在电极中的扩散过程,通过在沿远离所述集流体的方向逐层增大炭黑的含量,可以提高电解液对于正极材料层的浸润效果,而作为其他导电剂的碳纳米管与石墨烯具有高的电子导电率,需要更多地设置于正极材料层靠近集流体侧,增强与集流体的结合,炭黑与其他导电剂的分层布置有利于在多层涂布体系中构建较好的导电网络。

[0060] 在一些实施例中,所述集流体选自可传导电子的金属材料,在一些实施例中,所述集流体包括Al、Ni、锡、铜、不锈钢的一种或多种;在一些实施例中,所述集流体选自铝箔、涂炭铝箔或打孔铝箔。

[0061] 在一些实施例中,所述正极材料层还包括有正极粘结剂,所述正极活性材料、所述正极粘结剂和所述导电剂共混得到所述正极材料层。

[0062] 在一些实施例中,所述正极粘结剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-三氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-三氯乙烯的共聚物、偏氟乙烯-氟代乙烯的共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯的共聚物、热塑性聚酰亚胺、聚乙烯及聚丙烯等热塑性树脂;丙烯酸类树脂;以及苯乙烯丁二烯橡胶中的一种或多种。

[0063] 在一些实施例中,以所述正极材料层的总质量为100%计,所述正极活性材料的含量为90%~99%,所述正极粘结剂的含量为0.5%~5%。

[0064] 本发明的另一实施例提供了一种锂离子电池,包括如上所述的正极片。

[0065] 在一些实施例中,所述锂离子电池还包括负极片、隔膜和非水电解液。

[0066] 在一些实施例中,所述隔膜包括单层 PP(聚丙烯)、单层 PE(聚乙烯)、双层 PP/PE、双层 PP/PP 和三层 PP/PE/PP 隔膜。

[0067] 在一些实施例中,所述非水电解液包括溶剂和锂盐。

[0068] 所述溶剂包括包括醚类溶剂、腈类溶剂、碳酸酯类溶剂和羧酸酯类溶剂中的一种或多种。

[0069] 所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种。

[0070] 以下通过实施例对本发明进行进一步的说明。

[0071] 表1

实施例/比例	导电剂中炭黑的重量百分比 x	以磷酸铁锂为 100% 计导电剂的重量百分比 a	正极材料层的电极曲折度 τ (实测)	正极材料层的孔隙率 ε (实测)	$100*x*a/(\tau/\varepsilon)$
实施例 1	43.0%	1.50%	2.8	22.1%	5.09%
实施例 2	62%	0.80%	2.86	19.6%	3.40%
实施例 3	70.0%	0.91%	2.75	23.1%	5.35%
实施例 4	63.0%	0.79%	2.88	20.4%	3.53%
实施例 5	70.0%	1.50%	2.5	30.0%	12.60%
实施例 6	91.5%	2.00%	1.71	27.9%	29.86%
实施例 7	91.5%	2.00%	2.05	29.9%	26.69%
实施例 8	40.0%	1.43%	2.64	22.7%	4.92%
实施例 9	69.0%	1.43%	2.71	21.6%	7.86%
实施例 10	28.0%	1.43%	2.7	22.1%	3.28%
实施例 11	35.0%	1.43%	2.62	21.5%	4.11%
实施例 12	75.3%	1.43%	2.94	21.1%	7.73%
实施例 13	67.2%	0.80%	2.63	29.1%	5.95%
实施例 14	67.2%	1.50%	2.74	29.7%	10.93%
实施例 15	67.2%	0.39%	2.25	29.4%	3.42%
实施例 16	67.2%	3.61%	2.81	24.3%	20.98%
实施例 17	67.2%	0.64%	2.31	23.9%	4.45%
实施例 18	67.2%	1.80%	2.05	25.1%	14.81%
实施例 19	64.3%	1.25%	2.52	26.2%	8.36%

实施例 20	64.3%	1.25%	3.14	25.9%	6.63%
实施例 21	64.3%	1.25%	1.44	26.4%	14.74%
实施例 22	64.3%	1.25%	3.77	28.7%	6.12%
实施例 23	64.3%	1.25%	1.93	27.5%	11.45%
实施例 24	64.3%	1.25%	3.48	28.1%	6.49%
实施例 25	52.1%	1.48%	2.95	15.8%	4.13%
实施例 26	52.1%	1.48%	2.89	29.7%	7.92%
实施例 27	52.1%	1.48%	1.85	8.0%	3.33%
实施例 28	52.1%	1.48%	3.05	45.0%	11.38%
实施例 29	52.1%	1.48%	3	13.4%	3.44%
实施例 30	52.1%	1.48%	2.97	35.1%	9.11%
对比例 1	25.0%	1.70%	3.1	19.8%	2.72%
对比例 2	19.0%	1.60%	2.98	21.0%	2.14%
对比例 3	70.0%	4.13%	2.5	26.7%	30.84%
对比例 4	100.0%	2.00%	1.7	28.4%	33.41%
对比例 5	42.0%	0.89%	2.9	23.0%	2.96%
对比例 6	80.0%	2.52%	1.7	34.3%	40.68%

实施例1

本实施例用于说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括以下操作步骤:

将磷酸铁锂,粘结剂,氮甲基吡咯烷酮和导电剂混合制备成浆料,将上述浆料涂覆在铝箔上,涂布方式为单层涂布,其中磷酸铁锂添加量为100份,导电剂的总添加量为1.5份,其中炭黑添加量为0.65份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,添加量为0.85份,其中粗管CNT5%含量为0.65份,细管CNT4.3%含量为0.2份,炭黑在所述导电剂中的重量百分比x为43%,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比a为1.5%,经过烘烤、辊压制备得到正极片,将正极片与对应的负极片组装成电池,电池设计容量为1.8 Ah。压汞法实测孔隙率为22.1%,通过FIB-SEM仿真拟合实测电极曲折度为2.8。

[0072] 压汞法的测试条件为:压力范围:0.10~61000psia;接触角:130°;测试温度:14~15℃;

FIB-SEM仿真拟合的测试过程包括原始图片优化、材料分割、重构(输入分割参数:孔隙0-100;其他固体材料:100-140;磷酸铁锂:140-254)、软件模拟结果。切割范围:10 μm × 10 μm × 10 μm;切割厚度:10 nm。

[0073] 实施例2

实施例2用于说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分操作步骤,其不同之处在于:

正极涂布方式为双层涂布,上层为小颗粒磷酸铁锂层,其中磷酸铁锂添加量为100份,上层导电剂的添加量为0.8份,其中炭黑添加量为0.5份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量为0.3份,该碳纳米管为细管CNT4.3%;下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层,其中磷酸铁锂的添加量为100份,下层导电剂的添加量为0.8份,炭黑添加量为0.5

份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量为0.3份,该碳纳米管为细管CNT4.3%,炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为62%,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比 a 为0.8%,通过压汞法实测孔隙率为19.6%,FIB-SEM仿真拟合实测电极曲折度为2.86。

[0074] 实施例3

实施例3用于说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分操作步骤,其不同之处在于:

正极涂布方式为双层涂布,上层为大颗粒磷酸铁锂层,其中磷酸铁锂添加量为100份,上层导电剂的添加量为0.95份,炭黑添加量为0.7份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量为0.25份,该碳纳米管为细管CNT4.3%;下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层,其中磷酸铁锂的添加量为100份,下层导电剂的添加量为0.87份,炭黑添加量为0.57份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量为0.3份,该碳纳米管为细管CNT4.3%,炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为70%,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比 a 为0.91%,通过压汞法实测孔隙率为23.1%,FIB-SEM仿真拟合实测电极曲折度为2.75。

[0075] 实施例4

实施例4用于说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分操作步骤,其不同之处在于:

正极涂布方式为双层涂布,上层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层,其中磷酸铁锂添加量为100份,上层导电剂的添加量为0.77份,炭黑添加量为0.5份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量0.27份,该碳纳米管为粗管CNT5%与细管CNT4.3%混合搭配,粗管CNT5%添加量为0.1份,细管CNT4.3%添加量为0.17份;下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层,其中磷酸铁锂的添加量为100份,下层导电剂的添加量为0.81份,炭黑添加量为0.5份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量为6.98份,该碳纳米管为粗管CNT5%与细管CNT4.3%混合搭配,粗管CNT5%添加量为0.1份,细管CNT4.3%添加量为0.21份,炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为63%,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比 a 为0.79%,通过压汞法实测孔隙率为20.4%,FIB-SEM仿真拟合实测电极曲折度为2.88。

[0076] 实施例5~30

实施例5~30用于说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分操作步骤,其不同之处在于:

导电剂中炭黑的重量百分比 x 、以磷酸铁锂为100%计导电剂的重量百分比 a 、正极材料层的电极曲折度 τ 和正极材料层的孔隙率 ε 如表1中实施例5~30所示。

[0077] 对比例1

对比例1用于对比说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分操作步骤,其不同之处在于:

正极涂布方式为单层涂布,磷酸铁锂添加量为100份,导电剂总添加量为1.7份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量为1.275份,其中粗管CNT5%含量为0.2份,细管CNT4.3%含量为1.075份,炭黑添加量为0.425份,炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为25%,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比 a 为1.7%,压汞法实测孔隙率为19.81%,通过FIB-SEM仿真拟合实测电极曲折度为3.1。

[0078] 对比例2

对比例2用于对比说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分操作步骤,其不同之处在于:

正极涂布方式为双层涂布,上层为小颗粒磷酸铁锂层,其中磷酸铁锂添加量为100份,导电剂添加量为1.6份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量1.3份,该碳纳米管为细管CNT4.3%,炭黑添加量为0.3份;下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层,其中磷酸铁锂的添加量为100份,导电剂添加量为1.6份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,碳纳米管添加量为1.3份,该碳管为细管CNT4.3%,炭黑添加量为0.3份,炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为19%,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比 a 为1.6%,通过压汞法实测孔隙率为21.0%,FIB-SEM仿真拟合实测电极曲折度为2.98。

[0079] 对比例3

对比例3用于对比说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分操作步骤,其不同之处在于:

正极涂布方式为双层涂布,上层为大颗粒磷酸铁锂层,其中磷酸铁锂添加量为100份,导电剂添加量为4.25份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,其添加量1.5份,该碳纳米管为细管CNT4.3%,炭黑添加量为2.75份;下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层,其中磷酸铁锂的添加量为100份,导电剂添加量为4.0份,除炭黑以外还添加有碳纳米管,碳纳米管添加量为0.95份,该碳管为细管CNT4.3%,炭黑添加量为3.05份,炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为70%,以所述正极活性材料为100%计所述导电剂的重量百分比 a 为4.13%,通过压汞法实测孔隙率为26.7%,FIB-SEM仿真拟合实测电极曲折度为2.5。

[0080] 对比例4~6

对比例4~6用于说明本发明公开的正极片、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分操作步骤,其不同之处在于:

导电剂中炭黑的重量百分比 x 、以磷酸铁锂为100%计导电剂的重量百分比 a 、正极材料层的电极曲折度 τ 和正极材料层的孔隙率 ε 如表1中对比例4~6所示。

[0081] 性能测试

对上述制备得到的正极片进行如下性能测试:

1、极片纵向电阻率测试:

采用BER1300极片电阻仪,实验面积:153.94mm²;采样数目:10;保压时间:30s;压强:25MPa

1) 测试前对极片进行110℃真空干燥1h

2) 擦探针,设备进行校准复位

3) 将极片置于载样台上,盖上上盖板,将载样台置于测试腔中,移动载样台使测试孔卡位至下端子,关上防护门

4) 每张待测极片取10个点,点击开始试验,输入箔材厚度,保存路径,开始测试。

[0082] 2、直流内阻测试:

1) 先进行RPTs测试:

RPTs 测试方法(常温进行测试)

标准充电:常温25±5℃下,0.33C恒流恒压充到3.8V,截止电流0.05C;搁置10min。

[0083] 标准放电:常温25±5℃下,0.33C恒流放到2.0V;搁置10min。

- [0084] 循环3次,取第3次放电容量为电池放电容量C0;
 2) 将全电池按C0容量调50%SOC
 3) 室温下静置2h,取静置结束后电压E1,1.5C恒流放电30s,取放电结束后电压E2。

其中,直流内阻DCIR*C=(E1-E2)/1.5。

- [0085] 3、液相扩散阻抗测试:

主要包括以下步骤:

- 1) 组装对称电池
 2) EIS测试,测试参数:频率范围:100000-0.05Hz;振幅:5mV;温度:25℃;每10倍频率范围取点10个
 3) 通过软件拟合出扩散部分的斜率和截距,通过Zview软件拟合得到Rs值,等效电路图如图1所示:

代入公式(1)(2)

$$(1) \lim_{\omega \rightarrow \infty} R_e(Z_{el}) = R_{HFR} = \frac{R_e * R_{ion}}{R_e + R_{ion}} = R_s$$

$$(2) \lim_{\omega \rightarrow 0} R_e(Z_{el}) = (R_e + R_{ion}) \div 3 = \frac{-intercept}{slope}$$

计算得出液相扩散阻抗 R_{ion} 。

- [0086] 得到的测试结果填入表2。

- [0087] 表2

实施例/对比例	极片纵向电阻率	直流内阻 DCIR*C	液相扩散阻抗 Rion
实施例 1	24	101.58	0.70
实施例 2	32	102.63	0.63
实施例 3	22	97.55	0.74
实施例 4	25	89.33	0.59
实施例 5	22	85.98	0.58
实施例 6	45	121.60	0.81
实施例 7	40	120.34	0.78
实施例 8	20	87.44	0.54
实施例 9	21	89.21	0.55
实施例 10	35	110.65	0.77
实施例 11	32	108.34	0.74
实施例 12	31	109.10	0.74
实施例 13	20	85.15	0.55
实施例 14	21	85.78	0.55
实施例 15	42	111.30	0.65
实施例 16	40	115.30	0.81
实施例 17	31	107.50	0.69
实施例 18	32	108.90	0.70

实施例 19	20	86.55	0.52
实施例 20	21	86.67	0.53
实施例 21	32	108.25	0.66
实施例 22	31	107.59	0.64
实施例 23	20	90.34	0.60
实施例 24	28	106.30	0.68
实施例 25	24	97.60	0.53
实施例 26	24	95.30	0.50
实施例 27	31	120.08	0.73
实施例 28	29	106.80	0.78
实施例 29	30	120.20	0.65
实施例 30	28	98.25	0.65
对比例 1	50	131.46	0.81
对比例 2	45	145.29	0.85
对比例 3	120	147.60	0.99
对比例 4	80	155.3	1.2
对比例 5	65	149.98	1.23
对比例 6	50	159	1.01

表2中对制备的正极片进行了纵向电阻率、50%SOC下直流内阻以及液相扩散阻抗的测试,从测试结果可以看出,根据本发明提供的导电网络设计规则制备出来的正极片都具有相对较低的电阻率、直流内阻以及液相扩散阻抗,说明通过多元导电剂中炭黑的添加比例与正极材料层的结构参数相匹配,能够同时兼顾正极片的电子传导性能和离子传导性能,实现液相扩散阻抗的最优值,有利于在不同磷酸铁锂正极结构参数条件下构建有效的导电网络。

[0088] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

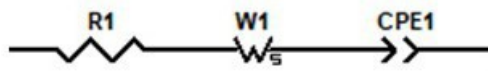


图1