



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115295799 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号 202211205495.2

H01M 4/1397 (2010.01)

(22) 申请日 2022.09.30

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 武汉亿纬储能有限公司

地址 430000 湖北省武汉市东湖新技术开发区光谷大道77号金融港后台服务中心一期A3栋9层02室(自贸区武汉片区)

申请人 湖北亿纬动力有限公司

(72) 发明人 刘范芬 孙伟兵 苑丁丁 朱家新

(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 赵颖

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

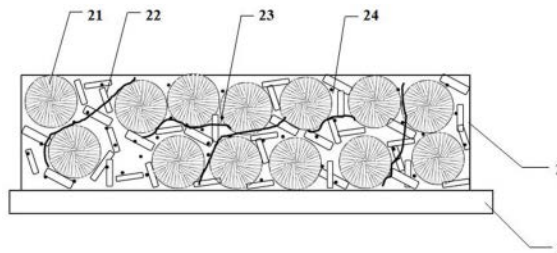
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

正极活性材料、磷酸铁锂厚电极及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种正极活性材料、磷酸铁锂厚电极及其制备方法和应用,所述正极活性材料包括一次杆状磷酸铁锂和二次球形磷酸铁锂,一次杆状磷酸铁锂为一次颗粒,二次球形磷酸铁锂为一次杆状磷酸铁锂形成的二次颗粒;一次杆状磷酸铁锂的轴向与一次杆状磷酸铁锂的(110)晶相平行,二次球形磷酸铁锂中的一次杆状磷酸铁锂的轴向与二次颗粒的半径平行。本发明的正极活性材料包括特定的一次杆状磷酸铁锂和由一次杆状磷酸铁锂生成的二次球形磷酸铁锂,两种特定结构的磷酸铁锂材料协同配合,能够提高厚电极的固相扩散速率,提高压实密度和循环过程中颗粒内部的稳定性,从而使制备得到的锂电池具有较高的能量密度、倍率性能和循环性能。



1. 一种正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料包括一次杆状磷酸铁锂和二次球形磷酸铁锂,所述一次杆状磷酸铁锂为一次颗粒,所述二次球形磷酸铁锂为所述一次杆状磷酸铁锂形成的二次颗粒;

所述一次杆状磷酸铁锂的轴向与所述一次杆状磷酸铁锂的(110)晶相平行,所述二次球形磷酸铁锂中的一次杆状磷酸铁锂的轴向与所述二次颗粒的半径平行。

2. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,所述一次杆状磷酸铁锂的中值粒径为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$;

所述一次杆状磷酸铁锂的长径比为 $5\sim 100$;

所述二次球形磷酸铁锂的中值粒径为 $3\sim 10\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的正极活性材料,其特征在于,所述一次杆状磷酸铁锂和二次球形磷酸铁锂的质量比为 $1:(1\sim 5)$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的正极活性材料,其特征在于,所述一次杆状磷酸铁锂的表面还包括包覆物;

所述包覆物包括硬碳、软碳和聚苯胺中的任意一种或至少两种的组合。

5. 一种磷酸铁锂厚电极,其特征在于,所述磷酸铁锂厚电极包括集流体和设置在所述集流体至少一侧表面的活性涂覆层,所述活性涂覆层中包括根据权利要求1-4任一项所述的正极活性材料。

6. 根据权利要求5所述的磷酸铁锂厚电极,其特征在于,单面所述活性涂覆层的厚度为 $100\sim 1000\mu\text{m}$;

所述磷酸铁锂厚电极的压实密度为 $2.0\sim 2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

7. 一种根据权利要求5或6所述的磷酸铁锂厚电极的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

采用正极活性材料制备得到正极浆料,将所述正极浆料涂布至集流体的至少一侧表面,得到磷酸铁锂厚电极。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述正极浆料中还包括造孔剂;

所述造孔剂的质量占所述正极浆料中固体原料总质量的 $0.1\sim 1.0\%$;

所述造孔剂包括碳酸铵、碳酸氢铵、尿素和氯化钠中的任意一种或至少两种的组合;

所述正极浆料中还包括导电剂和粘结剂。

9. 根据权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

(1) 将正极活性材料加入到粘结剂的胶液中,搅拌后加入造孔剂和导电剂,得到正极浆料;

(2) 将步骤(1)所述正极浆料涂布至集流体的至少一侧表面,得到磷酸铁锂厚电极。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的正极采用根据权利要求5或6所述的磷酸铁锂厚电极。

正极活性材料、磷酸铁锂厚电极及其制备方法和应用

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、磷酸铁锂厚电极及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着新能源汽车的快速发展,人们对电动汽车的续航里程、充电速度和安全性能提出了更高的要求。目前电动汽车采用的动力电池主要为磷酸铁锂电池和三元电池,但是,近些年三元电池发生了自燃、爆炸、起火等电动汽车安全事件,使消费者对电动汽车的安全问题更为关切。与三元电池不同,磷酸铁锂电池由于其材料结构温度,热失控温度高,因此安全性能显著优于三元电池。然而磷酸铁锂电池能量密度小、充放电速率慢、低温性能差,在高性能电动汽车市场的应用仍占比较少。

[0003] 目前,研究人员采用多种方式提升磷酸铁锂电池的电化学性能。其中,提升磷酸铁锂电池能量密度的主要方法是制备厚电极,随着电极厚度的增加,活性材料占比显著增加,从而提升了单体能量密度;如专利CN114400301A,其通过制备厚电极并在电极中构造孔道阵列,显著提升了磷酸铁锂极片的能量密度。另一方面,为了改善磷酸铁锂的倍率性能,可以采用纳米尺寸小颗粒主材,改善离子的扩散速率;如专利CN102674291A,其首先制备得到纳米磷酸亚铁盐,然后加磷酸亚铁盐与锂源化合物混合制备超细纳米磷酸铁锂电极材料,制备得到的材料为纳米尺度,在高倍率下性能良好;专利CN102255078B公开了一种从制备纳米球形磷酸铁到碳融合法连续制备纳米球形磷酸铁锂的方法,其采用廉价的单质铁为原料,制备得到纳米球形磷酸铁,再将纳米球形磷酸铁进行碳融合,得到倍率性能良好的纳米球形磷酸铁锂。

[0004] 现有技术中虽然采用厚电极的方式提高了磷酸铁锂电池的能量密度,采用降低磷酸铁锂粒径的方式提高了电池的倍率性能,但是,随着电极厚度增加,锂离子液相传输速率显著下降,电池电阻增加,从而造成电池的倍率性能和循环容量快速衰减;而粒径较小的纳米颗粒磷酸铁锂的振实密度小、比表面积大,导致极片的压实密度小、循环时副反应不可逆容量增加。因此,现有技术中较难获得兼顾高能量和高倍率的磷酸铁锂电池。

发明内容

[0005] 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、磷酸铁锂厚电极及其制备方法和应用。本发明的正极活性材料包括特定的一次杆状磷酸铁锂和由一次杆状磷酸铁锂生成的二次球形磷酸铁锂,两种特定结构的磷酸铁锂材料协同配合,能够提高厚电极的固相扩散速率,提高压实密度和循环过程中颗粒内部的稳定性,从而使制备得到的锂电池具有较高的能量密度、倍率性能和循环性能。

[0006] 本发明中,“厚电极”指电极的厚度不低于100 μm 。

[0007] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

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一次杆状磷

酸铁锂和二次球形磷酸铁锂,所述一次杆状磷酸铁锂为一次颗粒,所述二次球形磷酸铁锂为所述一次杆状磷酸铁锂形成的二次颗粒;

所述一次杆状磷酸铁锂的轴向与所述一次杆状磷酸铁锂的(110)晶相平行,所述二次球形磷酸铁锂中的一次杆状磷酸铁锂的轴向与所述二次颗粒的半径平行。

[0008] 优选地,所述一次杆状磷酸铁锂的中值粒径为0.1~0.5 μm 。

[0009] 优选地,所述一次杆状磷酸铁锂的长径比为5~100,进一步优选为10~50。

[0010] 优选地,所述二次球形磷酸铁锂的中值粒径为3~10 μm 。

[0011] 优选地,所述一次杆状磷酸铁锂和二次球形磷酸铁锂的质量比为1:(1~5)。

[0012] 优选地,所述一次杆状磷酸铁锂的表面还包括包覆物。

[0013] 优选地,所述包覆物包括硬碳、软碳和聚苯胺中的任意一种或至少两种的组合。

[0014] 第二方面,本发明提供了一种磷酸铁锂厚电极,所述磷酸铁锂厚电极包括集流体和设置在所述集流体至少一侧表面的活性涂覆层,所述活性涂覆层中包括上述的正极活性材料。

[0015] 优选地,单面所述活性涂覆层的厚度为100~1000 μm 。

[0016] 优选地,所述磷酸铁锂厚电极的压实密度为2.0~2.7 g/cm^3 。

[0017] 第三方面,本发明提供了一种上述的磷酸铁锂厚电极的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

采用正极活性材料制备得到正极浆料,将所述正极浆料涂布至集流体的至少一侧表面,得到磷酸铁锂厚电极。

[0018] 优选地,所述正极浆料中还包括造孔剂。

[0019] 优选地,所述造孔剂的质量占所述正极浆料中固体原料总质量的0.1~1.0%,进一步优选为0.1~0.5%。

[0020] 优选地,所述造孔剂包括碳酸铵、碳酸氢铵、尿素和氯化钠中的任意一种或至少两种的组合。

[0021] 优选地,所述正极浆料中还包括导电剂和粘结剂。

[0022] 优选地,所述制备方法包括:

(1) 将正极活性材料加入到粘结剂的胶液中,搅拌后加入造孔剂和导电剂,得到正极浆料;

(2) 将步骤(1)所述正极浆料涂布至集流体的至少一侧表面,得到磷酸铁锂厚电极。

[0023] 第四方面,本发明提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池的正极采用上述的磷酸铁锂厚电极。

[0024] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

(1) 本发明中的一次杆状磷酸铁锂的轴向与一次杆状磷酸铁锂的(110)晶相平行,能够使固相扩散、锂离子的传输沿着一次杆状磷酸铁锂的轴向进行,从而有利于固相扩散的进行;同时,通过一次杆状磷酸铁锂和二次球形磷酸铁锂的配合,进一步促进锂离子在一次颗粒和二次颗粒之间沿轴向的传输,提高了二次颗粒之间的固相扩散效果,显著改善正极活性材料的动力学性能,并降低内阻,从而使该正极活性材料在磷酸铁锂厚电极中展现出优异的倍率性能,兼顾能量密度和快充性能,能够实现3C~5C倍率充放电,满足高性能电

动汽车要求。

[0025] (2) 本发明采用一次杆状磷酸铁锂和二次球形磷酸铁锂复合,能够显著提高厚电极的压实密度,从而进一步提高电池整体的能量密度。

[0026] (3) 本发明中的二次球形磷酸铁锂由一次杆状磷酸铁锂沿球形颗粒的径向聚合形成,循环脱嵌过程中颗粒内部应力小,可有效抑制颗粒开裂造成结构失效,改善电池循环性能。

附图说明

[0027] 图1是本发明的一个具体实施方式中正极活性材料的结构示意图。

[0028] 图2是本发明的一个具体实施方式中二次球形磷酸铁锂的结构示意图。

[0029] 图3是本发明的一个具体实施方式中的磷酸铁锂厚电极的结构示意图。

[0030] 图4是本发明的实施例1中的一次杆状磷酸铁锂的SEM图。

[0031] 图5是本发明的对比例1中的常规磷酸铁锂的SEM图。

[0032] 图6是本发明的实施例1-4和对比例1-3中的锂离子电池在不同倍率下的性能对比图。

[0033] 其中,1-集流体;2-活性涂覆层;21-二次球形磷酸铁锂;22-一次杆状磷酸铁锂;23-粘结剂;24-导电剂。

具体实施方式

[0034] 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。

[0035] 本发明的具体实施方式部分提供了一种正极活性材料,其结构示意图如图1所示,所述正极活性材料包括一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21,所述一次杆状磷酸铁锂22为一次颗粒,所述二次球形磷酸铁锂21为所述一次杆状磷酸铁锂22形成的二次颗粒;

所述一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述一次杆状磷酸铁锂22的(110)晶相平行,所述二次球形磷酸铁锂21中的一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述二次颗粒的半径平行,二次球形磷酸铁锂21的结构示意图如图2所示。

[0036] 本发明中,正极活性材料中包括特定的一次杆状磷酸铁锂22和由一次杆状磷酸铁锂22生成的二次球形磷酸铁锂21,两种特定结构的磷酸铁锂材料协同配合,能够提高厚电极的固相扩散速率,提高压实密度和循环过程中颗粒内部的稳定性,从而使制备得到的锂电池具有较低的内阻以及较高的能量密度、倍率性能和循环性能,其技术原理如下:

第一、在磷酸铁锂材料中,磷酸铁锂的固相扩散沿着(110)一维通道进行,本发明中的一次杆状磷酸铁锂22的轴向与一次杆状磷酸铁锂22的(110)晶相平行,能够使固相扩散、锂离子的传输沿着一次杆状磷酸铁锂22的轴向进行,从而有利于固相扩散的进行;同时,通过一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21的配合,进一步促进锂离子在一次颗粒和二次颗粒之间沿轴向的传输,提高了二次颗粒之间的固相扩散效果,显著改善正极活性材料的动力学性能,并降低内阻,从而使该正极活性材料在磷酸铁锂厚电极中展现出优异的倍率性能,磷酸铁锂厚电极的结构及正极活性材料的分布如图3所示,其兼顾能量密度和快充性能,能够实现3C~5C倍率充放电,满足高性能电动汽车要求。

[0037] 第二、本发明采用一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21复合,能够显著提高厚电极的压实密度,从而进一步提高电池整体的能量密度。

[0038] 第三、本发明中的二次球形磷酸铁锂21由一次杆状磷酸铁锂22沿球形颗粒的径向聚合形成,如图2所示,循环脱嵌过程中颗粒内部应力小,可有效抑制颗粒开裂造成结构失效,改善电池循环性能。

[0039] 需要说明的是,本发明中对一次杆状磷酸铁锂22形成二次颗粒的二次球形磷酸铁锂21的方式不做具体限定,示例性地,可以通过将一次杆状磷酸铁锂22进行造粒,造粒的方式可以是水热法或溶胶凝胶法等,通过水热法和溶胶凝胶法可实现颗粒的定向聚合,团聚生成二次球形磷酸铁锂21。

[0040] 需要说明的是,本发明中,二次球形磷酸铁锂21中的一次杆状磷酸铁锂22的轴向与二次颗粒的半径平行,指由一次杆状磷酸铁锂22生成的二次球形磷酸铁锂21中,一次杆状磷酸铁锂22沿二次球形磷酸铁锂21的圆心向外呈发射状排布,构成二次球形磷酸铁锂21的颗粒,如图2所示,每个一次杆状磷酸铁锂22的轴向均与球形的半径平行。

[0041] 在一些实施方式中,所述一次杆状磷酸铁锂22的中值粒径为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$,例如可以是 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.15\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.35\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.45\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 等。

[0042] 本发明中,通过优化一次杆状磷酸铁锂22的中值粒径在 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 范围内,有利于提高厚电极倍率性能和调控不可逆容量损失,并且有利于使制备得到的二次球形磷酸铁锂21具有较高的振实密度和压实密度。

[0043] 需要说明的是,本发明中,中值粒径为本领域公知的含义,也称为中位粒径或平均粒径 D_v50 ,用来表示活性材料的平均粒度,物理意义是小于该粒径的颗粒占颗粒总体积的50%,大于该粒径的颗粒也占颗粒总体积的50%。中值粒径可以用激光粒度分析仪方便地测定。

[0044] 在一些实施方式中,所述一次杆状磷酸铁锂22的长径比为 $5\sim 100$,例如可以是5、10、15、20、30、40、50、80或100等。

[0045] 进一步地,所述一次杆状磷酸铁锂22的长径比为 $10\sim 50$ 。

[0046] 在一些实施方式中,所述二次球形磷酸铁锂21的中值粒径为 $3\sim 10\mu\text{m}$,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。

[0047] 本发明中,通过进一步优化二次球形磷酸铁锂21的中值粒径,有利于提高该厚电极倍率性能和循环稳定性,并增强一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21之间的协同效果,进一步提高厚电极能量密度。

[0048] 在一些实施方式中,所述一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21的质量比为 $1:(1\sim 5)$,例如可以是 $1:1$ 、 $1:1.5$ 、 $1:2$ 、 $1:2.5$ 、 $1:3$ 、 $1:3.5$ 、 $1:4$ 、 $1:4.5$ 或 $1:5$ 等,通过调节正极活性材料中一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21的比例,有利于降低厚电极液相电阻,同时提高厚电极压实密度。

[0049] 在一些实施方式中,所述一次杆状磷酸铁锂22的表面还包括包覆物,采用包覆的一次杆状磷酸铁锂22的一次颗粒和二次球形磷酸铁锂21复合,杆状颗粒间紧密接触,短程电子导电性高,电极配方中所需导电剂24含量少,活性主材占比高,能够进一步提高电池能量密度。

[0050] 需要说明的是,本领域的技术人员应该了解,当一次杆状磷酸铁锂22的表面含有

包覆物时,采用该一次杆状磷酸铁锂22制备的二次球形磷酸铁锂21中也相应的存在包覆物成分。

[0051] 在一些实施方式中,所述包覆物包括硬碳、软碳和聚苯胺中的任意一种或至少两种的组合,例如可以是硬碳和软碳的组合,软碳和聚苯胺的组合,聚苯胺和硬碳的组合,或硬碳、软碳、聚苯胺的组合等。

[0052] 需要说明的是,本发明对正极活性材料的制备方式不做具体限定,例如可以将一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21球磨混合,还可以将一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21在制备正极浆料时同时加入浆料中匀浆混合。

[0053] 本发明的具体实施方式部分还提供了一种磷酸铁锂厚电极,其结构示意图如图3所示,所述磷酸铁锂厚电极包括集流体1和设置在所述集流体1至少一侧表面的活性涂覆层2,所述活性涂覆层2中包括上述的正极活性材料。

[0054] 本发明的磷酸铁锂厚电极具有内阻小、能量密度高、快充性能好等优点,在高性能动力电池开发应用方面具有重要意义。

[0055] 在一些实施方式中,单面所述活性涂覆层2的厚度为100~1000 μm ,例如可以是100 μm 、200 μm 、300 μm 、400 μm 、500 μm 、600 μm 、700 μm 、800 μm 、900 μm 或1000 μm 等。

[0056] 本发明的正极活性材料具有良好的倍率性能,其能够应用于厚度为100~1000 μm 的活性涂覆层2中,使磷酸铁锂厚电极兼顾能量密度和倍率性能。

[0057] 在一些实施方式中,所述磷酸铁锂厚电极的压实密度为2.0~2.7 g/cm^3 ,例如可以是2.0 g/cm^3 、2.1 g/cm^3 、2.2 g/cm^3 、2.3 g/cm^3 、2.4 g/cm^3 、2.5 g/cm^3 、2.6 g/cm^3 或2.7 g/cm^3 等。

[0058] 需要说明的是,电池中极片在制备后一般需要进行烘干和辊压的操作,本发明中活性涂覆层2的厚度指烘干后、辊压前的活性涂覆层2的厚度,压实密度指极片在进行辊压之后的压实密度。

[0059] 本发明的具体实施方式部分还提供了一种上述的磷酸铁锂厚电极的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

采用正极活性材料制备得到正极浆料,将所述正极浆料涂布至集流体1的至少一侧表面,得到磷酸铁锂厚电极。

[0060] 在一些实施方式中,所述正极浆料中还包括造孔剂,在磷酸铁锂厚电极制备过程中加入造孔剂,可在厚电极内部形成疏松孔,显著改善电解液传输速率。

[0061] 在一些实施方式中,所述造孔剂的质量占所述正极浆料中固体原料总质量的0.1~1.0%,例如可以是0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或1.0%等。

[0062] 进一步地,所述造孔剂的质量占所述正极浆料中固体原料总质量的0.1~0.5%,通过优化造孔剂的含量,配合本发明中特定的正极活性材料,发挥协同效果,进一步提升磷酸铁锂厚电极的能量密度和倍率性能。

[0063] 需要说明的是,正极浆料中固体原料指正极浆料中除溶剂之外的成分,示例性地,可以为正极活性材料、导电剂24、粘结剂23和造孔剂等。

[0064] 在一些实施方式中,所述造孔剂包括碳酸铵、碳酸氢铵、尿素和氯化钠中的任意一种或至少两种的组合,例如可以是碳酸铵和碳酸氢铵的组合,碳酸氢铵和尿素的组合,尿素和氯化钠的组合,或碳酸铵、碳酸氢铵、尿素和氯化钠的组合等。

[0065] 在一些实施方式中,所述正极浆料中还包括导电剂24和粘结剂23。

[0066] 在一些实施方式中,所述导电剂24包括炭黑(SP)、碳纳米管(CNT)、碳纤维(CNF)和石墨烯中的任意一种或至少两种的组合,例如可以是SP和CNT的组合,CNF和石墨烯的组合,SP、CNT和CNF的组合,或SP、CNT、CNF和石墨烯的组合等。

[0067] 在一些实施方式中,所述粘结剂23包括聚偏氟乙烯(PVDF)。

[0068] 在一些实施方式中,所述涂布后还进行烘干和辊压的步骤。

[0069] 优选地,所述制备方法包括:

(1)将正极活性材料加入到粘结剂23的胶液中,搅拌后加入造孔剂和导电剂24,得到正极浆料;

(2)将步骤(1)所述正极浆料涂布至集流体1的至少一侧表面,得到磷酸铁锂厚电极。

[0070] 第四方面,本发明提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池的正极采用上述的磷酸铁锂厚电极。

[0071] 采用本发明的磷酸铁锂厚电极制备得到的锂离子电池内阻小、能量密度高、倍率性能好,较好的倍率性能可满足快充要求,有利于高性能动力电池的研究和发展。

[0072] 本发明对锂离子电池的制备方法不做具体限定,示例性地,将磷酸铁锂厚电极进行模切、分切、卷绕/叠片、注液等工序,组装得到高能量快充的锂离子电池。

[0073] 实施例1

本实施例提供了一种正极活性材料,其结构示意图如图1所示,所述正极活性材料包括质量比为1:5的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21,一次杆状磷酸铁锂22为一次颗粒,中值粒径为 $0.2\mu\text{m}$,长径比为15,一次杆状磷酸铁锂22颗粒表面还包覆有软碳,软碳的质量占一次杆状磷酸铁锂22质量的2.0%;二次球形磷酸铁锂21为所述一次杆状磷酸铁锂22形成的二次颗粒,中值粒径为 $5\mu\text{m}$;

所述一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述一次杆状磷酸铁锂22的(110)晶相平行,其SEM图如图4所示;所述二次球形磷酸铁锂21中的一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述二次颗粒的半径平行,其结构示意图如图2所示。

[0074] 本实施例的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21来自湖北金泉新材料有限公司。

[0075] 本实施例还提供了一种磷酸铁锂厚电极,其结构示意图如图3所示,所述磷酸铁锂厚电极包括集流体1和设置在所述集流体1两侧表面的活性涂覆层2,所述活性涂覆层2中包括上述的正极活性材料、粘结剂23和导电剂24,粘结剂23为PVDF,导电剂24为SP;活性涂覆层2的单面厚度为 $300\mu\text{m}$,磷酸铁锂厚电极的压实密度为 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0076] 上述磷酸铁锂厚电极的制备方法包括:

(1)正极浆料的制备:将质量比为1:5的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21加入到PVDF胶液中进行搅拌,随后加入造孔剂碳酸氢铵和SP,得到正极浆料,正极浆料中正极活性材料、PVDF、SP和碳酸氢铵的质量比为97.2:1.8:0.8:0.2;

(2)涂布:将步骤(1)的正极浆料涂布至集流体1的两侧表面,烘干后得到单面厚度为 $300\mu\text{m}$ 的活性涂覆层2;

(3)辊压:将步骤(2)中烘干后得到的极片进行辊压,得到压实密度为 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的磷酸铁锂厚电极。

[0077] 实施例2

本实施例提供了一种正极活性材料,其结构示意图如图1所示,所述正极活性材料包括质量比为1:3的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21,一次杆状磷酸铁锂22为一次颗粒,中值粒径为 $0.2\mu\text{m}$,长径比为15,一次杆状磷酸铁锂22颗粒表面还包覆有软碳,软碳的质量占一次杆状磷酸铁锂22质量的2.0%;二次球形磷酸铁锂21为所述一次杆状磷酸铁锂22形成的二次颗粒,中值粒径为 $6\mu\text{m}$;

所述一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述一次杆状磷酸铁锂22的(110)晶相平行,所述二次球形磷酸铁锂21中的一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述二次颗粒的半径平行,其结构示意图如图2所示。

[0078] 本实施例的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21来自湖北金泉新材料有限公司。

[0079] 本实施例还提供了一种磷酸铁锂厚电极,除正极活性材料替换为本实施例的正极活性材料外,其余均与实施例1相同。

[0080] 实施例3

本实施例提供了一种正极活性材料,其结构示意图如图1所示,所述正极活性材料包括质量比为1:3的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21,一次杆状磷酸铁锂22为一次颗粒,中值粒径为 $0.3\mu\text{m}$,长径比为15,一次杆状磷酸铁锂22颗粒表面还包覆有软碳,软碳的质量占一次杆状磷酸铁锂22质量的2.5%;二次球形磷酸铁锂21为所述一次杆状磷酸铁锂22形成的二次颗粒,中值粒径为 $6\mu\text{m}$;

所述一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述一次杆状磷酸铁锂22的(110)晶相平行,所述二次球形磷酸铁锂21中的一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述二次颗粒的半径平行,其结构示意图如图2所示。

[0081] 本实施例的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21来自湖北金泉新材料有限公司。

[0082] 本实施例还提供了一种磷酸铁锂厚电极,除正极活性材料替换为本实施例的正极活性材料,活性涂覆层2的单面厚度为 $500\mu\text{m}$ 外,其余均与实施例1相同。

[0083] 实施例4

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质量比为1:3的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21,一次杆状磷酸铁锂22为一次颗粒,中值粒径为 $0.3\mu\text{m}$,长径比为15,一次杆状磷酸铁锂22颗粒表面还包覆有软碳,软碳的质量占一次杆状磷酸铁锂22质量的2.0%;二次球形磷酸铁锂21为所述一次杆状磷酸铁锂22形成的二次颗粒,中值粒径为 $6\mu\text{m}$;

所述一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述一次杆状磷酸铁锂22的(110)晶相平行,所述二次球形磷酸铁锂21中的一次杆状磷酸铁锂22的轴向与所述二次颗粒的半径平行,其结构示意图如图2所示。

[0084] 本实施例的一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21来自湖北金泉新材料有限公司。

[0085] 本实施例还提供了一种磷酸铁锂厚电极,除正极活性材料替换为本实施例的正极活性材料,活性涂覆层2的单面厚度为 $500\mu\text{m}$,磷酸铁锂厚电极的压实密度为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 外,其

余均与实施例1相同。

[0086] 实施例5

除正极活性材料中一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21的质量比为1:0.8外,其余均与实施例1相同。

[0087] 实施例6

除正极活性材料中一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21的质量比为1:6外,其余均与实施例1相同。

[0088] 实施例7

除一次杆状磷酸铁锂22的中值粒径为0.08 μm 外,其余均与实施例1相同。

[0089] 实施例8

除一次杆状磷酸铁锂22的中值粒径为0.6 μm 外,其余均与实施例1相同。

[0090] 实施例9

除二次球形磷酸铁锂21的中值粒径为2.5 μm 外,其余均与实施例1相同。

[0091] 实施例10

除二次球形磷酸铁锂21的中值粒径为10.5 μm 外,其余均与实施例1相同。

[0092] 实施例11

除磷酸铁锂厚电极的制备过程中不加入造孔剂碳酸氢铵外,其余均与实施例1相同。

[0093] 实施例12

除造孔剂碳酸氢铵的加入量为1.5%,正极浆料中除造孔剂外其余固体原料的比例不变外,均与实施例1相同。

[0094] 对比例1

除正极活性材料替换为常规磷酸铁锂外,其余均与实施例1相同。

[0095] 本对比例的常规磷酸铁锂来自湖南裕能新能源电池材料有限公司(型号:YN-Y7),中值粒径为1.2 μm ,其SEM图如图5所示。

[0096] 本对比例的磷酸铁锂厚电极的活性涂覆层2的单面厚度为300 μm ,磷酸铁锂厚电极的压实密度为2.3 g/cm^3 。

[0097] 对比例2

除磷酸铁锂厚电极的活性涂覆层2的单面厚度为500 μm 外,其余均与对比例1相同。

[0098] 对比例3

除磷酸铁锂厚电极的活性涂覆层2的单面厚度为500 μm ,磷酸铁锂厚电极的压实密度为2.4 g/cm^3 外,其余均与对比例1相同。

[0099] 对比例4

除正极活性材料中不含有一次杆状磷酸铁锂22,磷酸铁锂厚电极制备过程中二次球形磷酸铁锂21、PVDF、SP和碳酸氢铵的质量比为97.2:1.8:0.8:0.2外,其余均与实施例1相同。

[0100] 对比例5

除正极活性材料中不含二次球形磷酸铁锂21,磷酸铁锂厚电极制备过程中一次杆状磷酸铁锂22、PVDF、SP和碳酸氢铵的质量比为97.2:1.8:0.8:0.2外,其余均与实施例1

相同。

[0101] 一、锂离子电池的组装

将本发明实施例和对比例中制备得到的磷酸铁锂厚电极通过模切、分切工序制备得到正极,以石墨作为负极,1M LiPF₆ (EC:DMC:EMC=3:5:2)为电解液,进行叠片、注液工序,得到锂离子电池。

[0102] 二、电性能测试

在25℃下,测试采用磷酸铁锂厚电极制备得到的电池在不同倍率下的容量保持率,电压区间为2.5~3.65V,倍率分别为0.33C、1C、2C、3C和5C,容量保持率的计算方式为将XC的容量(X为0.33、1、2、3或5)除以0.33C的容量,得到相应倍率下的容量保持率。

[0103] 相同温度和电压区间下,对电池进行1C/1C循环测试,获得1000圈后容量保持率数据。不同方案倍率性能和循环性能测试结果如表1和图6所示。

表1

	倍率放电容量保持率 (%)				1000 圈容量保持率 (%)
	1C	2C	3C	5C	1C/1C 循环
实施例 1	95.1	92.5	85.5	80.8	89.3
实施例 2	94.9	92.4	84	80.2	88.9
实施例 3	91.3	89.5	82.5	76.6	87.6
实施例 4	91.2	89.4	81.6	75.4	88.2
实施例 5	94.5	91.3	83.2	78.4	85.3
实施例 6	94.3	91.3	82.6	77.9	84.6
[0104] 实施例 7	93.2	91.0	82.4	76.9	83.5
实施例 8	91.6	88.6	80.6	75.6	83.1
实施例 9	92.3	89.6	81.3	75.2	83.4
实施例 10	92.6	88.6	80.3	74.6	81.3
实施例 11	90.1	85.2	78.1	72.3	81.1
实施例 12	91.6	87.6	79.3	74.6	81.5
对比例 1	89.5	85	78.3	64.9	72.3
对比例 2	83.5	80	74.2	60.1	73.6
对比例 3	82.5	79.5	74.3	59.9	70.6
对比例 4	92.3	88.6	80.5	64.6	72.1

综上实施例1-12可知,本发明的正极活性材料包括特定的一次杆状磷酸铁锂22和由一次杆状磷酸铁锂22生成的二次球形磷酸铁锂21,两种特定结构的磷酸铁锂材料协同配

合,能够提高厚电极的固相扩散速率,提高压实密度和循环过程中颗粒内部的稳定性,从而使制备得到的锂电池具有较高的能量密度、倍率性能和循环性能。

[0105] 通过实施例1和实施例5-6之间的对比可知,本发明通过调节一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21的质量比,能够进一步提高厚电极倍率性能;实施例5中一次杆状磷酸铁锂22的含量偏多,会影响厚电极中电解液的液相传输及压实密度大小;实施例6中二次球形磷酸铁锂21的含量偏多,会影响厚电极界面反应速率和固相扩散动力学,二者无法达到最佳的协同配合效果,因此,实施例1中的正极活性材料具有更优的倍率性能。

[0106] 通过实施例1和实施例7-10之间的对比可知,当一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21的中值粒径在合适的范围内时,能够充分发挥二者的协同配合效果,通过二者特殊的形貌和晶相搭建锂离子扩散网络,进一步提升厚电极中锂离子电池的倍率性能。实施例7中一次杆状磷酸铁锂22颗粒较小,严重阻碍厚电极液相锂离子传输,实施例8中一次杆状磷酸铁锂22颗粒较大,固相传输路径较长,不利于锂离子固相扩散,其倍率性能较实施例1有所衰减,实施例9中二次颗粒较小,类似地,该厚电极孔隙不利于电解液的液相传输,电池内阻较高,实施例10中二次球形磷酸铁锂21颗粒较大,一方面颗粒内部电解液传输受阻,另一方面该厚电极压实密度较低,高压实下易出现二次颗粒破碎,界面接触恶化,内阻增加。因此,与实施例7-10相比,实施例1在不同倍率下的容量保持率更高。

[0107] 通过实施例1和实施例11-12之间的对比可知,本发明中通过加入合适含量的造孔剂能够提高极片中电解液的浸润效果,并与特定的正极活性材料协同作用,进一步提升锂离子电池的电化学性能,实施例11中不添加造孔剂,影响了极片中通道的构建,进而影响了锂离子的传输;实施例12中造孔剂含量偏多,会影响一次杆状磷酸铁锂22和二次球形磷酸铁锂21的协同效果,影响锂离子通路的搭建,因此,与实施例11-12相比,实施例1中具有更好的倍率性能。

[0108] 图6为本发明中实施例1-4和对比例1-3中的锂离子电池在不同倍率下的容量保持率,从图6可以看出,在不同的活性涂覆层2厚度和不同的压实密度下,电池中均采用磷酸铁锂厚电极,虽然能通过极片的加厚起到提升电池能量密度的效果,但是对比例1-3中由于采用常规的磷酸铁锂材料,其容量保持率显著低于实施例1-4,倍率性能大幅下降,无法同时保证能量密度和倍率性能。

[0109] 通过实施例1和对比例4-5的对比可知,本发明中只采用一次杆状磷酸铁锂22或只采用二次球形磷酸铁锂21,在含量相同的情况下,其倍率性能大幅下降。对比例4中只含有二次球形磷酸铁锂21,不含有一次杆状磷酸铁锂22,对比例5中只含有一次杆状磷酸铁锂22,不含有二次球形磷酸铁锂21,其均无法发挥本发明中协同配合提高厚电极的固相扩散速率、提高压实密度和循环过程中颗粒内部的稳定性的作用,制备得到的锂电池的倍率性能显著低于实施例1。

[0110] 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。

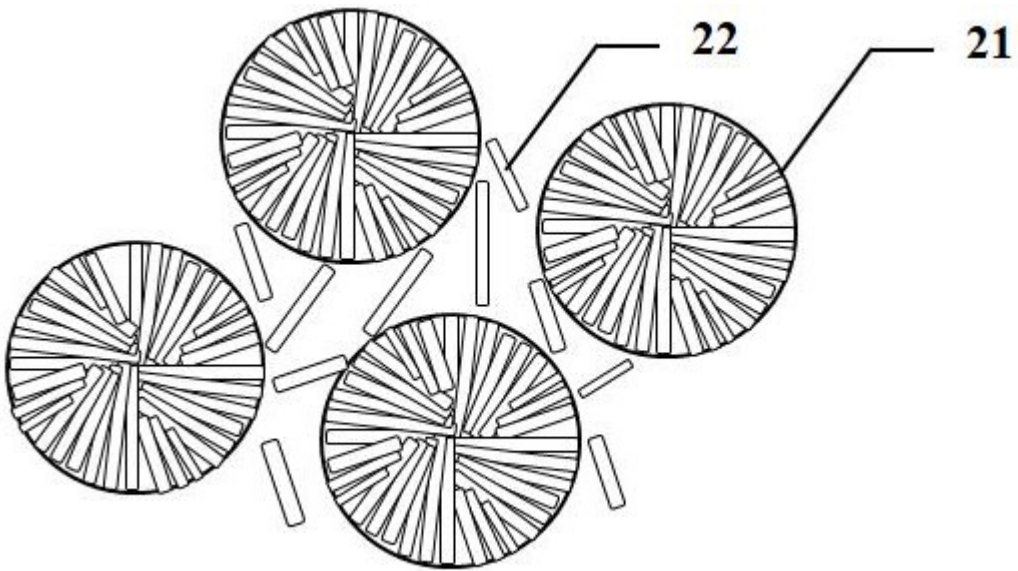


图1

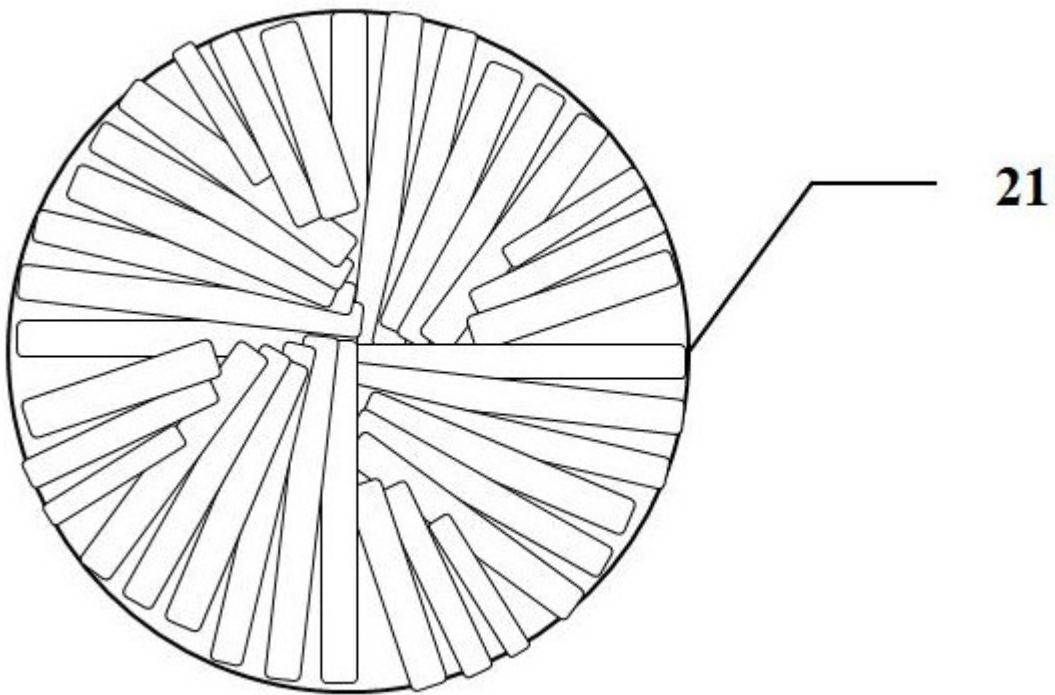


图2

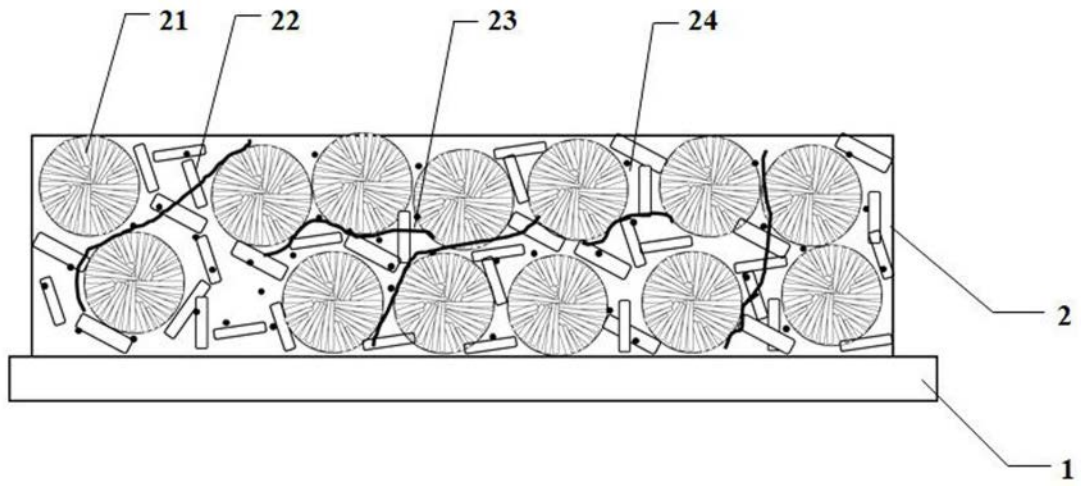


图3

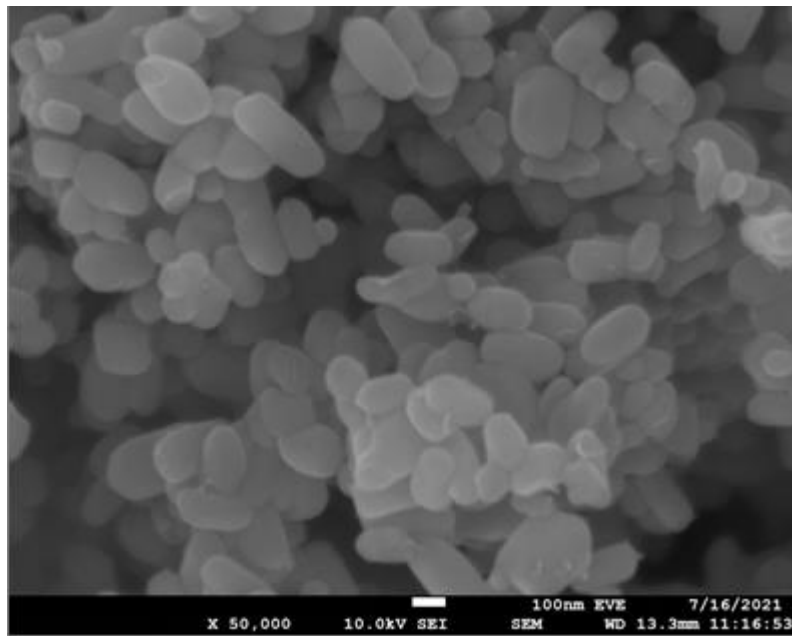


图4

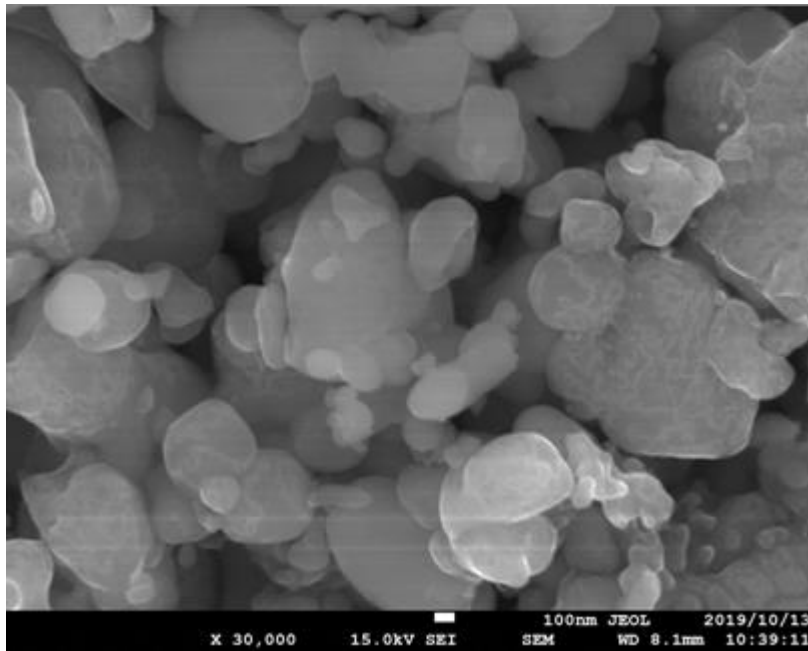


图5

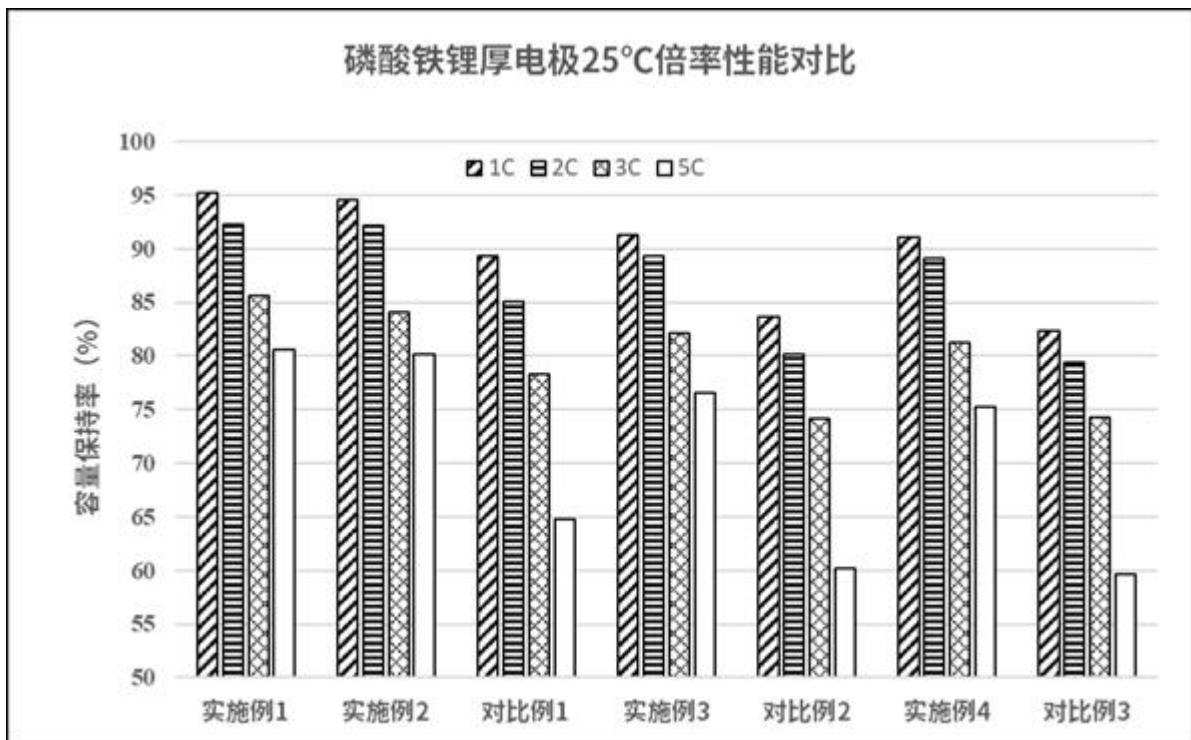


图6