



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115332479 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202211241217.2

(22) 申请日 2022.10.11

(71) 申请人 中创新航科技股份有限公司  
地址 213200 江苏省常州市金坛区江大道1号

(72) 发明人 周向龙 王志敏 李奎 单旭意  
李彦龙 李栋栋

(74) 专利代理机构 北京正恒知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11979  
专利代理师 于宝庆

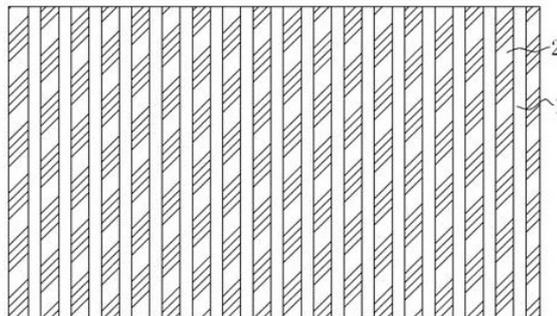
(51) Int. Cl.  
H01M 4/13 (2010.01)  
H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 10/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称  
一种锂离子电池的正极极片

(57) 摘要

本发明提供一种锂离子电池的正极极片及包含它的锂离子电池,该极片包括设置在集流体表面的电极活性物质层和设置在所述电极活性物质层表面的保护层,所述保护层由金属氧化物层和导电层在水平方向交替层叠构成,所述金属氧化物层与导电层的面积比为4:1-1:4,厚度比为0.5:1-1:1。根据本发明,通过在包覆保护层过程中调节高温稳定性材料和导电活性材料在极片上的形状和配比,来精准控制两种包覆材料的量,从而实现对极片高温稳定性、倍率性能的精准调控。



1. 一种锂离子电池的正极极片,包括设置在集流体表面的电极活性物质层和设置在所述电极活性物质层表面的保护层,所述保护层由金属氧化物层和导电层在水平方向交替层叠构成,所述金属氧化物层与导电层的面积比为9:1-1:9,厚度比为0.5:1-1:1。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池的正极极片,其中所述金属氧化物层的面积为极片面积的80%-20%,厚度为3-250 nm,优选地为3-50 nm。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池的正极极片,其中所述导电层的面积为极片面积的20%-80%,厚度为3-1000 nm,优选地为3-100 nm。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池的正极极片,其中所述金属氧化物与导电层的厚度比优选为0.8:1。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池的正极极片,其中所述金属氧化物为选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、钛酸钡中的一种或多种,优选为氧化铝或钛酸钡中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池的正极极片,其中所述导电层为碳材料层。

7. 根据权利要求6所述的锂离子电池的正极极片,其中所述碳材料包括有机物裂解碳。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池的正极极片,其中所述极片的电导率为 $1.1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ - $9.1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

9. 根据权利要求1所述的锂离子电池的正极极片,其中所述金属氧化物层和导电层通过磁控溅射和/或电子束蒸发镀膜设置在所述电极活性物质层表面。

10. 一种锂离子电池,其包含根据权利要求1~9中任一项所述的锂离子电池的正极极片。

## 一种锂离子电池的正极极片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体而言,涉及一种改性的锂离子电池的正极极片,包括设置在集流体表面的电极活性物质层和设置在所述电极活性物质层表面的保护层,所述保护层由金属氧化物层和导电层在水平方向交替层叠构成。

### 背景技术

[0002] 目前,在锂离子电池中,常用的正极材料包括钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂以及三元镍系镍钴锰酸锂(NCM)和镍钴铝酸锂(NCA)等,但这些材料存在高温稳定性及倍率性能较差的问题,而负极材料通常采用石墨,但其表面活性高,高温稳定性差,其中球形天然石墨还存在各向异性高,锂离子脱嵌端面少,倍率性能差的问题。因而,如何提高锂离子电池的正极极片高温稳定性及倍率性能成为电池极片设计所需考虑的重要问题。

[0003] 为此,例如,CN113036091A公开了通过磁控溅射在三元正极片表面设置一层碳包覆层,以提高材料表面的电子导电能力,减小充放电过程中的极化现象,从而改善三元正极材料的循环性能及热稳定性,提高材料倍率性能;CN100580990C公开了在正极片表面磁控溅射形成一层氧化铝以提高正极材料的安全性;CN108615861 B公开了在正极片表面设置高温稳定材料和电化学活性材料的混合包覆层,来提高电池的倍率性能及热稳定性。

[0004] 然而,诸如以上专利文献披露的方法均不能有效平衡极片高温稳定性与倍率性能,仍需一种方法对锂离子电池的正极极片进行进一步改进,同时实现对高温稳定性和倍率性能的调控与改善。

### 发明内容

[0005] 针对以上问题,本申请提出通过磁控溅射或电子束蒸发等方法在锂离子电池的正极极片表面包覆交替排列的稳定金属氧化物层和碳材料导电层。由于当金属氧化物层面积较大时极片的直流内阻(DCR)较大,在循环过程中产生过多热量,会破坏极片结构稳定性,而当碳材料导电层面积较大时,活性碳材料易与电解液发生反应,会消耗大量活性锂离子使电池容量降低,且活性碳材料自身高温稳定性差,在高温下结构易破坏,为此,本申请提出通过精准调控金属氧化物材料和碳材料包覆于极片时的形状和配比,使得金属氧化物能够阻挡极片对活性锂的消耗,而碳材料能够降低DCR,使循环产生的热量降低,保护极片的循环稳定性,从而实现对极片高温稳定性和倍率性能的调控与平衡。

[0006] 具体而言,一方面,本发明提供一种改性的锂离子电池的正极极片,包括设置在集流体表面的电极活性物质层和设置在所述电极活性物质层表面的保护层,所述保护层由金属氧化物层和导电层在水平方向交替层叠构成,所述金属氧化物层与导电层的面积比为1:9-9:1,厚度比为0.5:1-1:1。

[0007] 另一方面,本发明提供一种包含上述锂离子电池的正极极片的锂离子电池。

[0008] 本发明利用高温稳定性材料和碳材料对锂离子电池的正极极片进行包覆处理,通过在包覆过程中例如借助磁控溅射模具调节高温稳定性材料和碳材料在极片上的形状和

配比,来精准控制两种包覆材料的量,从而实现对极片高温稳定性、倍率性能的精准调控,使之具有较好的综合性能。

### 附图说明

[0009] 图1示出了根据本发明实施方式的改性锂离子电池的正极极片保护层的示意图。

[0010] 附图标记:1. 代表导电层;2. 代表金属氧化物层。

### 具体实施方式

[0011] 以下结合附图和实施例对本申请进行进一步详细说明。通过这些说明,本申请的特点和优点将变得更为清楚明确。

[0012] 此外,以下所描述的本申请不同实施方式中涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突即可相互结合。

[0013] 本发明提供了一种改性的锂离子电池的正极极片,包括设置在集流体表面的电极活性物质层和设置在所述电极活性物质层表面的保护层,所述保护层由金属氧化物层和导电层在水平方向交替层叠构成,所述金属氧化物层与导电层的面积比为1:9-9:1,厚度比为0.5:1-1:1。

[0014] 在根据本发明的一种实施方式中,所述金属氧化物层的面积为极片面积的80%-20%,厚度为3-250nm,优选地为3-50nm。

[0015] 在根据本发明的锂离子电池的正极极片的另一种实施方式中,所述导电层的面积为极片面积的20%-80%,厚度为3-1000nm,优选地为3-100nm。

[0016] 在根据本发明的锂离子电池的正极极片的另一种实施方式中,所述金属氧化物与导电层的厚度比优选为0.8:1。

[0017] 在根据本发明的锂离子电池的正极极片的另一种实施方式中,所述金属氧化物为选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、钛酸钡中的一种或多种,优选为氧化铝或钛酸钡中的至少一种。

[0018] 在根据本发明的锂离子电池的正极极片的另一种实施方式中,所述导电层为碳材料层。

[0019] 在根据本发明的锂离子电池的正极极片的另一种实施方式中,所述碳材料包括纯碳和/或氮、磷掺杂的碳材料/人造石墨/天然石墨。

[0020] 在根据本发明的锂离子电池的正极极片的另一种实施方式中,所述极片的电导率为 $1.1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ - $9.1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0021] 在根据本发明的锂离子电池的正极极片的另一种实施方式中,所述金属氧化物层和导电层通过磁控溅射和/或电子束蒸发镀膜设置在所述电极活性物质层表面。

[0022] 在通过磁控溅射和/或电子束蒸发镀膜的方法设置保护层时,金属氧化物层和导电层面积的控制可利用不同形状的模具来实现,两层厚度的控制可通过镀膜时间来控制。因而,根据本发明,保护层中的金属氧化物层和导电层的薄厚度可控,比例可控,在对极片容量影响极小的情况下,可实现根据不同应用场景精确调控极片的高温稳定性和倍率性能。

[0023] 图1是根据本发明的电极极片的示意图,以下通过实施例并结合图1对本发明进行

进一步说明。

#### [0024] 实施例

##### 实施例1

##### 正极极片的制备

将正极活性材料NCM562、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比96:2:2进行混合,加入溶剂NMP,使固含量为60wt%,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料。随后将所得正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔两个表面上,进行辊压,使压实密度在 $3.2-3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,得到正极极片。

[0025] 将上述制备好的NCM562正极极片作为基材安装在磁控溅射机(北京泰科诺科技有限公司,JCP-350M2)的腔体内。使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为靶材,将靶材放置在磁控溅射机的腔体内,将矩形模具放在正极片上。然后,将腔体抽真空至 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,并对基材进行加热,待基材温度稳定在 $100^\circ\text{C}$ 后向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为30rpm、靶基距为9cm、氩气流量为20ml/min、射频溅射功率为60W、溅射气压为1Pa的溅射条件下,在所制得的NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约30nm厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜层。使正极极片在腔体内自然冷却,然后取出正极极片,最终得到厚度约30nm的NCM562/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。打开腔体更换模具,把镀好的矩形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层用模具盖住重新放入腔体内,将腔体真空度设至 $6.0 \times 10^{-4}$  Pa,使用碳作为靶材,向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为15rpm、靶基距为9cm、氩气流量为100ml/min、射频溅射功率为80W、溅射气压为2Pa的溅射条件下,在NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约120nm厚的碳薄膜层。待冷却后得到包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层和碳层的正极片,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 沉积层与碳沉积层的面积比为1:9,厚度比为1:4。

[0026] 将经过上述磁控溅射处理后的极片进行干燥、冷压、分切处理,得到正极极片。

##### [0027] 负极极片的制备

将负极活性材料石墨、导电剂乙炔黑、增稠剂CMC、粘结剂SBR按质量比96.4:1:1.2:1.4进行混合,加入溶剂去离子水,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得负极浆料。将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔的两个表面上,室温晾干后转移至烘箱继续干燥,然后经过冷压、分切得到负极极片。

##### [0028] 电解液的制备

将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照体积比1:1:1进行混合得到有机溶剂,接着将充分干燥的锂盐 $\text{LiPF}_6$ 溶解于混合后的有机溶剂中,配制成浓度为1mol/L的电解液。

##### [0029] 锂离子电池的制备

将上述正极极片、聚乙烯隔膜、负极极片按顺序叠好,使隔膜处于正、负极极片之间起到隔离的作用,然后卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装壳中,干燥后注入电解液,经过真空封装、静置、化成、整形等工序,获得锂离子电池,并进行测试,测试结果见下面的表1。

#### [0030] 实施例2

##### 正极极片的制备

将正极活性材料NCM562、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比96:2:2进行混合,

加入溶剂NMP,使固含量为60wt%,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料。随后将所得正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔两个表面上,进行辊压,使压实密度在 $3.2-3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,得到正极极片。

[0031] 将上述制备好的NCM562正极极片作为基材安装在磁控溅射机(北京泰科诺科技有限公司,JCP-350M2)的腔体内。使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为靶材,将靶材放置在磁控溅射机的腔体内,将矩形模具放在正极片上。然后,将腔体抽真空至 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,并对基材进行加热,待基材温度稳定在 $100^\circ\text{C}$ 后向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为30rpm、靶基距为9cm、氩气流量为30ml/min、射频溅射功率为60W、溅射气压为1Pa的溅射条件下,在所制得的NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约30nm厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜层。使正极极片在腔体内自然冷却,然后取出正极极片,最终得到厚度约30nm的NCM562/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。打开腔体更换模具,把镀好的矩形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层用模具盖住重新放入腔体内,将腔体真空度设至 $6.0 \times 10^{-4}$  Pa,使用碳作为靶材,向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为30 rpm、靶基距为9cm、氩气流量为60ml/min、射频溅射功率为80W、溅射气压为2Pa的溅射条件下,在NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约60 nm厚的碳薄膜层。待冷却后得到包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层和碳层的正极片,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 沉积层与碳沉积层的面积比为5:5,厚度比为1:2。

[0032] 将经过上述磁控溅射处理后的极片进行干燥、冷压、分切处理,得到正极极片。

[0033] 使用实施例2得到的正极极片,按照与实施例1相同的方法制备锂离子电池,并进行测试,测试结果见下面的表1。

[0034] 实施例3

#### 正极极片的制备

将正极活性材料NCM562、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比96:2:2进行混合,加入溶剂NMP,使固含量为60wt%,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料。随后将所得正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔两个表面上,进行辊压,使压实密度在 $3.2-3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,得到正极极片。

[0035] 将上述制备好的NCM562正极极片作为基材安装在磁控溅射机(北京泰科诺科技有限公司,JCP-350M2)的腔体内。使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为靶材,将靶材放置在磁控溅射机的腔体内,将矩形模具放在正极片上。然后,将腔体抽真空至 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,并对基材进行加热,待基材温度稳定在 $100^\circ\text{C}$ 后向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为25 rpm、靶基距为9cm、氩气流量为100ml/min、射频溅射功率为60W、溅射气压为1Pa的溅射条件下,在所制得的NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约30nm厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜层。使正极极片在腔体内自然冷却,然后取出正极极片,最终得到厚度约30nm的NCM562/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。打开腔体更换模具,把镀好的矩形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层用模具盖住重新放入腔体内,将腔体真空度设至 $6.0 \times 10^{-4}$  Pa,使用碳作为靶材,向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为35 rpm、靶基距为9cm、氩气流量为20ml/min、射频溅射功率为80W、溅射气压为2Pa的溅射条件下,在NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约20 nm厚的碳薄膜层。待冷却后得到包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层和碳层的正极片,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 沉积层与碳沉积层的面积比为9:1,厚度比为3:2。

[0036] 将经过上述磁控溅射处理后的极片进行干燥、冷压、分切处理,得到正极极片。

[0037] 使用实施例3得到的正极极片,按照与实施例1相同的方法制备锂离子电池,并进

进行测试,测试结果见下面的表1。

[0038] 实施例4

正极极片的制备

将正极活性材料NCM562、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比96:2:2进行混合,加入溶剂NMP,使固含量为60wt%,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料。随后将所得正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔两个表面上,进行辊压,使压实密度在 $3.2-3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,得到正极极片。

[0039] 将上述制备好的NCM562正极极片作为基材安装在磁控溅射机(北京泰科诺科技有限公司,JCP-350M2)的腔体内。使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为靶材,将靶材放置在磁控溅射机的腔体内,将矩形模具放在正极片上。然后,将腔体抽真空至 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,并对基材进行加热,待基材温度稳定在 $100^\circ\text{C}$ 后向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为30rpm、靶基距为9cm、氩气流量为20ml/min、射频溅射功率为60W、溅射气压为1Pa的溅射条件下,在所制得的NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约30nm厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜层。使正极极片在腔体内自然冷却,然后取出正极极片,最终得到厚度约30nm的NCM562/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。打开腔体更换模具,把镀好的矩形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层用模具盖住重新放入腔体内,将腔体真空度设至 $6.0 \times 10^{-4}$  Pa,使用碳作为靶材,向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为25rpm、靶基距为9cm、氩气流量为80ml/min、射频溅射功率为80W、溅射气压为2Pa的溅射条件下,在NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约45nm厚的碳薄膜层。待冷却后得到包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层和碳层的正极片,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 沉积层与碳沉积层的面积比为2:8,厚度比为2:3。

[0040] 将经过上述磁控溅射处理后的极片进行干燥、冷压、分切处理,得到正极极片。

[0041] 使用实施例4得到的正极极片,按照与实施例1相同的方法制备锂离子电池,并进行测试,测试结果见下面的表1。

[0042] 实施例5

正极极片的制备

将正极活性材料NCM562、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比96:2:2进行混合,加入溶剂NMP,使固含量为60wt%,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料。随后将所得正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔两个表面上,进行辊压,使压实密度在 $3.2-3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,得到正极极片。

[0043] 将上述制备好的NCM562正极极片作为基材安装在磁控溅射机(北京泰科诺科技有限公司,JCP-350M2)的腔体内。使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为靶材,将靶材放置在磁控溅射机的腔体内,将矩形模具放在正极片上。然后,将腔体抽真空至 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,并对基材进行加热,待基材温度稳定在 $100^\circ\text{C}$ 后向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为30rpm、靶基距为9cm、氩气流量为80ml/min、射频溅射功率为60W、溅射气压为1Pa的溅射条件下,在所制得的NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约30nm厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜层。使正极极片在腔体内自然冷却,然后取出正极极片,最终得到厚度约30nm的NCM562/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。打开腔体更换模具,把镀好的矩形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层用模具盖住重新放入腔体内,将腔体真空度设至 $6.0 \times 10^{-4}$  Pa,使用碳作为靶材,向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为30 rpm、靶基距为9cm、氩气流量为20ml/min、射频溅射功率为80W、溅射气压为3Pa的

溅射条件下,在NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约30 nm厚的碳薄膜层。待冷却后得到包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层和碳层的正极片,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 沉积层与碳沉积层的面积比为8:2,厚度比为1:1。

[0044] 将经过上述磁控溅射处理后的极片进行干燥、冷压、分切处理,得到正极极片。

[0045] 使用实施例5得到的正极极片,按照与实施例1相同的方法制备锂离子电池,并进行测试,测试结果见下面的表1。

[0046] 对比例1

#### 正极极片的制备

将正极活性材料NCM562、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比96:2:2进行混合,加入溶剂NMP,使固含量为60wt%,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料。随后将所得正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔两个表面上,进行辊压,使压实密度在 $3.2\text{-}3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,得到正极极片。

[0047] 将上述制备好的NCM562正极极片作为基材安装在磁控溅射机(北京泰科诺科技有限公司,JCP-350M2)的腔体内。使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为靶材,将靶材放置在磁控溅射机的腔体内,将矩形模具放在正极片上。然后,将腔体抽真空至 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,并对基材进行加热,待基材温度稳定在 $100^\circ\text{C}$ 后向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为30rpm、靶基距为9cm、氩气流量为10ml/min、射频溅射功率为60W、溅射气压为1Pa的溅射条件下,在所制得的NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约30nm厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜层。使正极极片在腔体内自然冷却,然后取出正极极片,最终得到厚度约30nm的NCM562/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。打开腔体更换模具,把镀好的矩形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层用模具盖住重新放入腔体内,将腔体真空度设至 $6.0 \times 10^{-4}$  Pa,使用碳作为靶材,向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为15rpm、靶基距为9cm、氩气流量为90ml/min、射频溅射功率为80W、溅射气压为3Pa的溅射条件下,在NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约270 nm厚的碳薄膜层。待冷却后得到包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层和碳层的正极片,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 沉积层与碳沉积层的面积比为0.5:9.5,厚度比为1:9。

[0048] 将经过上述磁控溅射处理后的极片进行干燥、冷压、分切处理,得到正极极片。

[0049] 使用对比例1得到的正极极片,按照与实施例1相同的方法制备锂离子电池,并进行测试,测试结果见下面的表1。

[0050] 对比例2

#### 正极极片的制备

将正极活性材料NCM562、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比96:2:2进行混合,加入溶剂NMP,使固含量为60wt%,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料。随后将所得正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔两个表面上,进行辊压,使压实密度在 $3.2\text{-}3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜,得到正极极片。

[0051] 将上述制备好的NCM562正极极片作为基材安装在磁控溅射机(北京泰科诺科技有限公司,JCP-350M2)的腔体内。使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为靶材,将靶材放置在磁控溅射机的腔体内,将矩形模具放在正极片上。然后,将腔体抽真空至 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,并对基材进行加热,待基材温度稳定在 $100^\circ\text{C}$ 后向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为30rpm、靶基距为9cm、氩气流量为90ml/min、射频溅射功率为60W、溅射气压为1Pa的溅射条

件下,在所制得的NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约30nm厚的 $Al_2O_3$ 薄膜层。使正极极片在腔体内自然冷却,然后取出正极极片,最终得到厚度约30nm的NCM562/ $Al_2O_3$ 。打开腔体更换模具,把镀好的矩形 $Al_2O_3$ 层用模具盖住重新放入腔体内,将腔体真空度设至 $6.0 \times 10^{-4}$  Pa,使用碳作为靶材,向磁控溅射机的腔体内通入纯度大于99.999%的氩气。在基材转速为40 rpm、靶基距为9cm、氩气流量为10ml/min、射频溅射功率为80W、溅射气压为3Pa的溅射条件下,在NCM562正极极片的表面上磁控溅射沉积约7.5 nm厚的碳薄膜层。待冷却后得到包覆 $Al_2O_3$ 层和碳层的正极片,其中 $Al_2O_3$ 沉积层与碳沉积层的面积比为9.5:0.5,厚度比为4:1。

[0052] 将经过上述磁控溅射处理后的极片进行干燥、冷压、分切处理,得到正极极片。

[0053] 使用对比例2得到的正极极片,按照与实施例1相同的方法制备锂离子电池,并进行测试,测试结果见下面的表1。

[0054] 除了上面的测试之外,还对上述实施例1-5及对比例1-2中制备的锂离子电池进行以下性能测试:

(1) 高温循环性能测试

在45℃恒温箱中,将以上制备得到的锂离子电池以0.5C倍率充电、以1C倍率放电,进行满充-满放循环测试,经过200次循环后,观察电池的放电容量保持率。

[0055] (2) 动力学性能测试

在25℃恒温箱中,将以上制备得到的锂离子电池以0.3C倍率充满电(截止电流为0.05c),以0.3C倍率放电(截止电压为2.75V),按上述充电模式满充后分别以1C、2C、3C、4C、5C放电至截止电压,计算出正极片的放电克容量(mAh/g)。

[0056] (3) 极片面电阻测试

在极片溅射完包覆层后,将极片冷却至室温,压实至 $1.65g/cm^3$ ,采用ACCFILM膜片电阻测试仪,测试极片面电阻。

[0057] 实施例1-5及对比例1-2中制备的锂离子电池的性能测试结果如以下表1所示:

表1

实施例	金属氧化物层	导电层	金属氧化物层与导电层的面积比	金属氧化物层与导电层的厚度比	45℃循环性能 (0.5C充/1C放) 45℃@200c1s 放 容量保持率	倍率性能 /3C 放电容量 0.3C 充/3C放克容量	极片 面电阻 (mΩ)
实施例1	Al2O3	碳	1:9	1:4	96.5%	175mAh/g	710
实施例2	Al2O3	碳	5:5	1:2	98.6%	183mAh/g	780
实施例3	Al2O3	碳	9:1	3:2	96.2%	174mAh/g	960
实施例4	Al2O3	碳	2:8	2:3	97.3%	180mAh/g	750
实施例5	Al2O3	碳	8:2	1:1	97.5%	184mAh/g	920
对比例1	Al2O3	碳	0.5:9.5	1:9	95.1%	162mAh/g	1000
对比例2	Al2O3	碳	9.5:0.5	4:1	95.2%	165mAh/g	1120

以上性能测试结果表明,正极片表面保护层中高温稳定金属氧化物层与导电层的涂覆面积比例、涂覆厚度不同,对电池高温循环性能、倍率性能、极片面电阻造成的影响随之不同。由实施例1-5的测试结果可知,当正极片上的金属氧化物层和导电层面积比在1:4-4:1范围内,厚度比在3:2-2:3范围内时,极片保护层可更好地提高锂离子电池的高温循环性能、倍率性能并降低极片面电阻,这主要是由于交替分布的高温稳定金属氧化物惰性涂

层和碳活性涂层在合适的面积比下,使得碳活性涂层能够更好地降低极片面电阻,提高极片倍率性能,而金属氧化物惰性涂层能够有效吸收循环过程中产生的热量,提高极片循环寿命。

[0058] 由对比例1的测试结果可知,当正极片上的金属氧化物层和导电层面积比小于1:9,厚度比小于1:4时,由于金属氧化物惰性涂层的面积、厚度均较小,导致该层质量较小,不能有效吸收极片循环过程中产生的热量,使得极片高温循环性能差,而导电碳活性涂层面积大、厚度大、活性涂覆物质多,导致该层与电解液反应增加,消耗更多活性锂,导致循环容量保持率降低。

[0059] 由对比例2的测试结果可知,当正极片上的金属氧化物层和导电层面积比大于9:1,厚度比大于4:1时,由于金属氧化物惰性涂层的面积、厚度均较大,导致该层质量较大,其本身电阻较大而增大了极片面电阻,使得极片倍率性能降低,高温循环过程中电解液中的锂离子不能有效嵌入极片中,导致析锂,进而降低电池的循环性能。

[0060] 以上结合优选实施方式对本申请进行了说明,然而这些实施方式仅为范例性起到说明性作用。在此基础上,可对本申请进行多种替换和改进并均落入本申请保护范围内。

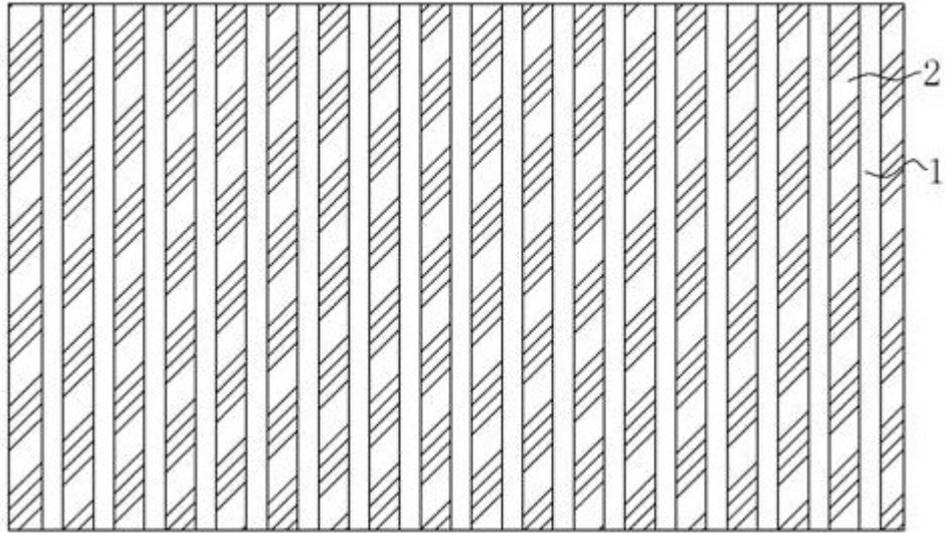


图1