



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116154100 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 23

(21) 申请号 202310062182.4

H01M 10/42 (2006.01)

(22) 申请日 2023.01.16

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(71) 申请人 楚能新能源股份有限公司

地址 430050 湖北省武汉市汉阳区龙阳三路1号

(72) 发明人 钟兴国

(74) 专利代理机构 湖北中礼和律师事务所

42297

专利代理师 温珊珊

(51) Int. Cl.

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

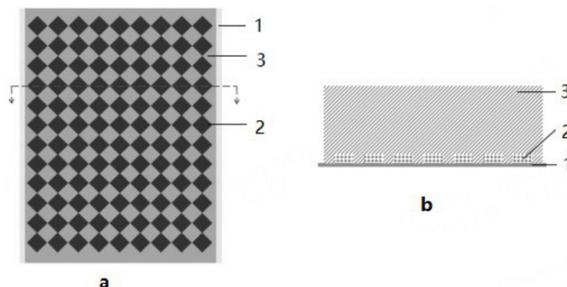
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

## (54) 发明名称

一种补锂正极及其制备方法以及锂离子二次电池

## (57) 摘要

本发明提供一种补锂正极以及制备方法以及包含该补锂正极的锂离子二次电池。本发明提供的补锂正极,包括:正极集流体、涂敷在该正极集流体上的补锂层、以及涂敷在该补锂层上的正极活性层;所述补锂层含有:补锂剂、导电剂、以及粘结剂;所述正极活性层含有:正极活性物质、导电剂、以及粘结剂;所述补锂层并非完全覆盖在集流体上,而是存在漏集流体区,以便于所述正极活性物质与集流体直接接触。本发明提供的补锂正极不会影响正极活性物质本身的克容量的发挥、能提升电芯能量密度和循环寿命。



1. 一种补锂正极,其特征在于,包括:正极集流体、涂敷在该正极集流体上的补锂层、以及涂敷在该补锂层上的正极活性层;

所述补锂层含有:补锂剂、导电剂、以及粘结剂;

所述正极活性层含有:正极活性物质、导电剂、以及粘结剂;

所述补锂层并非完全覆盖在集流体上,而是存在漏集流体区,以便于所述正极活性物质与集流体直接接触。

2. 根据权利要求1所述的补锂正极,其特征在于,所述漏集流体区占集流体的面积的10%-90%,优选为30%-60%。

3. 根据权利要求1所述的补锂正极,其特征在于,所述补锂层均匀分布在集流体上。

4. 根据权利要求1所述的补锂正极,其特征在于,所述补锂剂占所述补锂正极的重量比为0.1-30%,优选为2-10%。

5. 根据权利要求1所述的补锂正极,其特征在于,在所述补锂层中,所述补锂剂、导电剂以及粘结剂的质量比为(60-98):(1-30):(1-15)。

6. 根据权利要求1所述的补锂正极,其特征在于,在所述正极活性层中,所述正极活性物质的质量占比:90-99%,所述导电剂的质量占比:0.5-5%,所述粘结剂的质量占比:0.5-5%。

7. 权利要求1-6中任意一项所述的补锂正极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、对补锂剂、导电剂、粘结剂、以及有机溶剂进行匀浆处理,得到补锂浆料;

S2、将补锂浆料涂敷在正极集流体的两面上,且空出一部分正极集流体未被涂敷,即漏集流体区,然后干燥,形成补锂层;

S3、对正极活性物质、导电剂、粘结剂以及有机溶剂进行匀浆处理,得到正极活性浆料;

S4、将正极活性浆料均匀地涂敷在正极集流体的两面的补锂层以及漏集流体区上,然后干燥、冷压、分条、裁切,得到补锂正极。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述补锂层均匀分布在集流体上。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,涂敷所述补锂浆料采用凹版涂敷法,涂敷正极活性浆料采用挤压或者转移涂布法。

10. 一种锂离子二次电池,其特征在于,该电池包括:正极、负极、位于正极和负极之间的隔膜、以及电解液,所述正极为权利要求1-6中任意一项所述的补锂正极。

## 一种补锂正极及其制备方法以及锂离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池领域,更具体地,涉及一种补锂正极以及制备方法以及包含该补锂正极的锂离子二次电池。

### 背景技术

[0002] 为了满足电动汽车和大规模储能的需求,下一代动力电池需要更高的能量密度和更高的循环寿命,目前能同时提升电池能量密度和循环寿命的技术就是补锂技术。

[0003] 补锂技术主要包括:负极电化学法、负极化学法和正极预锂化法。

[0004] 负极电化学法,主要是在电池装配前,将负极与锂源和电解液组成电池,并对负极进行充电,预先在负极存储一定量的锂离子,然后将该负极与对应的正极一起组装成全电池。该方法涉及电池拆卸后再组装的问题,使得整个操作复杂、工艺成本高、不适宜大批量生产。

[0005] 目前,研究较多的方法是负极化学法,即,将负极活性物质与金属锂或者其他低电势的含锂化学试剂进行氧化还原反应,弥补锂的损失。其原理为:在电解液的环境中,由于金属锂与负极活性物质的电势差,使得锂离子流定向移动,锂箔产生的锂离子被释放到电解液中,为保持电荷守恒,电解液中的锂离子嵌入负极或者与其发生氧化还原反应,使负极完成预锂化。虽然该方案工艺简单、补锂效率高,但金属锂容量非常高、且由于技术限制,使得补充锂源的容量远远超过实际需要的活性锂离子容量,另外,锂箔和其他低电势的含锂试剂活性都较高,易与空气中的水、空气等其他气体反应,安全隐患非常大,很难与现有装配工艺兼容。

[0006] 最近,正极预锂化法吸引了众多研究者的关注,其是将正极预锂化试剂添加到正极活性物质中,首次充电时,分子中具有高锂离子含量的预锂化试剂不可逆地脱出活性锂离子,用于弥补负极活性物质的首次不可逆的锂消耗,从而提升电池能量密度;正极预锂化试剂可借用现有的生产工艺与正极活性物质进行共混,能根据正极预锂化试剂的添加含量来精准控制补锂容量,安全性高。因为其工艺简单,且能与现有电池工艺完美兼容,能有效提升全电池能量密度,还能精准控制预锂化锂离子的容量,非常有利于大规模的商业应用。

[0007] 目前正极补锂的常用方案是将补锂剂与正极活性物质在配料匀浆阶段进行共混,利用补锂剂首次充电时脱出的多余锂离子来弥补电芯的活性锂离子消耗,提升电芯能量密度和循环寿命。但目前大部分正极补锂剂如 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ ,都存在导电性差的问题,其必须与较高比例的导电剂结合才能有效地脱出其所包含的锂离子。仅简单地将正极补锂剂与正极活性物质进行共混,补锂剂脱出的锂离子较理论容量低;另外,因补锂剂脱锂后残留的低导电性物质,使得正极极片的电阻增加,会恶化正极活性物质本身的克容量的发挥,最终使得电芯的能量密度改善不理想。

[0008] 另外,目前还公开了一种补锂方法,其在正极集流体与正极活性材料层之间设置一层补锂层。例如,CN 105702913A中公开了一种正极,该正极包括导电基体和正极活性材料层,其特征在于,该正极还包括补锂层,所述补锂层设置在所述导电基体和所述正极活性

材料层之间,所述补锂层含有至少一种含锂化合物、至少一种导电剂和至少一种粘结剂。然而,如CN 105702913A中附图1所示,补锂层完全覆盖在导电基体表面上,依然解决不了因补锂层中的补锂剂脱锂后残留的低导电性物质使得正极极片的电阻增加,会恶化正极活性物质本身的克容量的发挥,同时也会恶化倍率性能,最终使得电芯的能量密度改善不理想的问题。

## 发明内容

[0009] 鉴于上述问题,本发明人通过反复研究,发现通过将正极活性物质和补锂剂分开匀浆,然后将补锂浆料均匀地涂敷在正极集流体上,且空出一部分正极集流体未被涂敷;然后经过烘烤后,再将正极活性浆料涂敷在补锂层以及空出的集流体上,能够解决上述现有技术中存在的因补锂剂脱锂后残留的低导电性物质使得正极极片的电阻增加,会恶化正极活性物质本身的克容量的发挥,最终使得电芯的能量密度改善不理想的问题。

[0010] 因此,本发明鉴于上述情况,提供一种不会影响正极活性物质本身的克容量的发挥、能提升电芯能量密度和循环寿命的补锂正极及其制备方法以及包含该补锂正极的锂离子二次电池。

[0011] 本发明提供一种补锂正极,包括:正极集流体、涂敷在该正极集流体上的补锂层、以及涂敷在该补锂层上的正极活性层;

[0012] 所述补锂层含有:补锂剂、导电剂、以及粘结剂;

[0013] 所述补锂层并非完全覆盖在集流体上,而是存在漏集流体区,以便于所述正极活性物质与集流体直接接触。

[0014] 优选地,所述漏集流体区占集流体的面积的10%-90%,更优选为30%-60%。

[0015] 优选地,所述补锂层均匀分布在集流体上。

[0016] 优选地,所述补锂剂占所述补锂正极的重量比为0.1%-30%,优选为2-10%。

[0017] 优选地,在所述补锂层中,所述补锂剂、导电剂以及粘结剂的质量比为(60-98):(1-30):(1-15)。

[0018] 优选地,在所述正极活性层中,所述正极活性物质的质量占比:90-99%,所述导电剂的质量占比:0.5-5%,所述粘结剂的质量占比:0.5-5%。

[0019] 本发明还提供一种补锂正极的制备方法,包括以下步骤:

[0020] S1、对补锂剂、导电剂、粘结剂、以及有机溶剂进行匀浆处理,得到补锂浆料;

[0021] S2、将补锂浆料涂敷在正极集流体的两面上,且空出一部分正极集流体未被涂敷,即漏集流体区,然后干燥,形成补锂层;

[0022] S3、对正极活性物质、导电剂、粘结剂以及有机溶剂进行匀浆处理,得到正极活性浆料;

[0023] S4、将正极活性浆料均匀地涂敷在正极集流体的两面的补锂层以及漏集流体区上,然后干燥、冷压、分条、裁切,得到补锂正极。

[0024] 优选地,所述补锂层均匀分布在集流体上。

[0025] 优选地,涂敷所述补锂浆料采用凹版涂敷法,涂敷正极活性浆料采用挤压或者转移涂布法。

[0026] 本发明还提供一种锂离子二次电池,该电池包括:正极、负极、位于正极和负极之

间的隔膜、以及电解液,所述正极为本发明提供的补锂正极。

[0027] 本发明的有益效果在于:

[0028] 1、本发明不仅使正极活性物质和补锂剂根据各自特点分别匀浆,匹配不同的导电剂,而且涂补锂层后空出的部分集流体直接与正极活性物质接触,有利于集流体与正极活性物质之间的电子传输,以降低内阻;如此可以最大化地发挥补锂剂和正极活性物质的性能,避免因为补锂剂的导电性差而恶化补锂剂和正极活性物质的容量发挥。

[0029] 2、因为补锂剂脱锂后的残余物质的导电性差,如果补锂层完全覆盖在整个集流体上,会恶化集流体与正极活性物质之间的电子传输,增加电芯的欧姆内阻,如此不仅恶化克容量发挥,还会导致快充时温升增加,降低倍率性能。本发明中,补锂层未完全覆盖在集流体上,部分正极活性物质会跟集流体直接接触,形成电子传导通路,降低集流体与正极活性物质间的内阻,如此能最大化地提升补锂剂的作用,同时不影响正极活性物质的性能发挥,提升电芯能量密度和循环寿命。

### 附图说明

[0030] 图1a是本发明的一种实施方式的补锂正极的示意图,图1b是其剖面图;

[0031] 图2a是本发明的另一种实施方式的正极的示意图,图2b是其剖面图。

[0032] 附图标记说明:

[0033] 1-集流体;2-补锂层;3-正极活性物质层。

### 具体实施方式

[0034] 本发明提供一种补锂正极,包括:正极集流体、涂敷在该正极集流体上的补锂层、以及涂敷在该补锂层上的正极活性层;

[0035] 所述补锂层含有:补锂剂、导电剂、以及粘结剂;

[0036] 所述补锂层并非完全覆盖在集流体上,而是存在漏集流体区,以便于所述正极活性物质与集流体直接接触。

[0037] 从理论上来说,补锂层只要未完全覆盖在集流体上,就能实现本发明的目的,但优选地,所述漏集流体区占集流体的面积的10%-90%;漏集流体区占比大于90%,不利于补锂层涂敷;占比小于10%,会恶化电子传导,增加阻抗。更优选所述漏集流体区占集流体的面积的30%-60%,不仅有利于集流体与正极材料层的电子传导,不恶化DCR,且能保证补锂层的涂敷可行性。

[0038] 本发明中,对补锂层以及所述漏集流体区的形状没有特别的限制,其可以是规则形状或无规则形状,优选所述补锂层均匀分布在集流体上,例如,补锂层的形状可以为如附图1和2所示的形状。

[0039] 优选地,所述补锂剂占所述补锂正极的重量比为0.1%-30%,更优选为2-10%。既能保证增加活性锂离子的补锂量和成本,同时可以保证其差导电性,不会影响原始正极材料的性能发挥,最大程度地提升电芯的能量密度。

[0040] 本发明中,对补锂剂、导电剂以及粘结剂没有特别的限制,可以使用本领域中公知的物质及其含量。

[0041] 优选地,在所述补锂层中,所述补锂剂、导电剂以及粘结剂的质量比为(60-98):

(1-30) : (1-15)。

[0042] 优选地,所述补锂剂为选自 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{FeO}_4$  ( $a>0$ )、 $\text{Li}_{1+a}\text{NiO}_2$  ( $a>0$ )、以及 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $a>0$ ,  $x+y+z=1.0\sim 2.0$ )中的至少一种。

[0043] 优选地,所述导电剂为选自导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、石墨烯、金属粉以及碳纤维中的至少一种。

[0044] 优选地,所述粘结剂为选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素、以及丁苯橡胶中的至少一种。

[0045] 本发明中,对正极活性物质、导电剂以及粘结剂没有特别的限制,可以使用本领域中公知的物质及其含量。

[0046] 优选地,在所述正极活性层中,所述正极活性物质的质量占比:90-99%,所述导电剂的质量占比:0.5-5wt%,所述粘结剂的质量占比:0.5-5wt%。

[0047] 优选地,所述正极活性物质为选自三元正极活性物质 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  ( $x=1-1.2$ ,  $M=\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、或 $\text{Al}$ )、钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、以及磷酸锰铁锂中的至少一种。

[0048] 优选地,所述粘结剂为选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素、以及丁苯橡胶中的至少一种。

[0049] 优选地,所述导电剂为选自导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、石墨烯、金属粉、以及碳纤维中的至少一种。

[0050] 本发明还提供一种补锂正极的制备方法,包括以下步骤:

[0051] S1、对补锂剂、导电剂、粘结剂、以及有机溶剂进行匀浆处理,得到补锂浆料;

[0052] S2、将补锂浆料涂敷在正极集流体的两面上,且空出一部分正极集流体未被涂敷,即漏集流体区,然后干燥,形成补锂层;

[0053] S3、对正极活性物质、导电剂、粘结剂以及有机溶剂进行匀浆处理,得到正极活性浆料;

[0054] S4、将正极活性浆料均匀地涂敷在正极集流体的两面的补锂层以及漏集流体区上,然后干燥、冷压、分条、裁切,得到补锂正极。

[0055] 本发明中,本发明中,对补锂层以及所述漏集流体区的形状没有特别的限制,优选所述补锂层均匀分布在集流体上,例如,补锂层的形状可以为如附图1或图2所示的形状。

[0056] 本发明中,对涂敷所述补锂浆料的方法也没有特别的限制,只要能将所述补锂浆料涂敷在正极集流体的两面上,且空出一部分正极集流体未被涂敷,即漏集流体区即可,优选地,涂敷所述补锂浆料采用凹版涂敷法。

[0057] 本发明中,对涂敷所述正极活性浆料的方法也没有特别的限制,只要能将所述正极活性浆料涂敷在补锂层以及漏集流体区上即可,优选地,涂敷正极活性浆料采用挤压或者转移涂布法。

[0058] 本发明中,对补锂浆料中所使用的补锂剂、导电剂、粘结剂以及有机溶剂没有特别的限制,可以使用本领域中公知的物质及其含量。

[0059] 本发明中,对正极活性浆料中所使用的正极活性物质、导电剂、粘结剂以及有机溶剂没有特别的限制,可以使用本领域中公知的物质及其含量。

[0060] 本发明中,对正极集流体没有特别的限定,可以为本领域中常用的正极集流体。

[0061] 本发明还提供一种锂离子二次电池,该电池包括:正极、负极、位于正极和负极之

间的隔膜、以及电解液,所述正极为本发明提供的补锂正极。

[0062] 本发明中,对负极、隔膜以及电解液没有特别的限制,可以使用本领域中公知的负极、隔膜以及电解液。

[0063] 下面通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0064] 实施例

[0065] 实施例1

[0066] (1) 补锂正极的制备

[0067] S1、将补锂剂 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、导电炭黑Super-P、粘结剂PVDF按重量比为90:7:3的比例分散于NMP溶剂体系中,通过真空搅拌机进行充分搅拌,获得补锂浆料;

[0068] S2、将所述补锂浆料通过凹版涂敷法均匀涂敷于厚度为 $12\mu\text{m}$ 的Al箔基材的两个表面上,然后干燥,得到仅包含如附图1(a)中所示的形状的补锂层的正极,其中漏集体积区占集体积的面积50%;

[0069] S3、将正极活性物质 $\text{LiFePO}_4$ 、导电炭黑Super-P、粘结剂PVDF按重量比为96.5:1.5:2的比例在N-甲基吡咯烷酮NMP溶剂体系中,通过真空搅拌机进行充分搅拌,获得正极活性浆料;

[0070] S4、将所述正极浆料涂敷于上述仅包含如附图1a中所示的形状的补锂层的正极的两个表面上,先后通过干燥、冷压、分条、裁切,得到补锂正极;冷压后,测得补锂正极的厚度为 $186\mu\text{m}$ ,其活性质量密度为 $2.5\text{g/cc}$ ,补锂剂所述补锂正极的重量比为2%。

[0071] (2) 负极的制备

[0072] 将所述负极活性物质石墨、导电剂SP、粘结剂丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠按重量比为96.5:1:1.2:1.3的比例分散于去离子水中,充分搅拌混合均匀后,得到负极活性浆料。

[0073] 将该负极活性浆料涂敷于厚度为 $6\mu\text{m}$ 的Cu箔的两个表面上,然后依次经过干燥、冷压、裁切后,得到具有活性物质层的负极极片;冷压后,测得负极的厚度为 $146\mu\text{m}$ ,其活性质量密度为 $1.55\text{g/cc}$ 。

[0074] (3) 电解液的制备

[0075] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)按照体积比为3:3:4的比例进行混合,得到有机溶剂混合液,接着,将充分干燥的 $\text{LiPF}_6$ 溶解于有机溶剂混合液中,配制成 $\text{LiPF}_6$ 的浓度为 $1\text{mol/L}$ 的电解液。

[0076] (4) 隔膜的制备

[0077] 隔膜基材为 $8\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯(PE),在隔膜基材的两侧各涂敷 $2\mu\text{m}$ 厚的氧化铝陶瓷层,然后在涂布了陶瓷层的两侧各涂敷 $2.5\text{mg}$ 厚的粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF),烘干,得到隔膜。

[0078] (5) 锂离子二次电池的制备

[0079] 将上述制得的补锂正极、隔膜、负极按顺序叠好,使隔膜处于正、负极之间起到隔离的作用,然后卷绕,得到裸电芯;将合格的裸电芯通过极耳焊接在顶盖上,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,获得锂离子二次电池,其容量约为 $5000\text{mAh}$ 。

[0080] 实施例2

[0081] 除了在(1)补锂正极的制备中,使补锂剂占所述补锂正极的重量比分别改为3%以

外,使用与实施例1相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0082] 实施例3-6

[0083] 除了在(1)补锂正极的制备中,得到补锂层的正极,其中分别使漏集流体区占集流体的面积为30%、60%、10%、以及80%以外,使用与实施例2相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0084] 实施例7

[0085] 除了在(1)补锂正极的制备的S2中,得到仅包含如附图2a中所示的形状的补锂层的正极,其中漏集流体区占集流体的面积为50%以外,使用与实施例2相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0086] 实施例8

[0087] 除了在(2)负极的制备中,用95%wt石墨+5%wt的氧化亚硅(S0221-兰溪致德)代替实施例2中的石墨作为负极活性物质以外,使用与实施例2相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0088] 实施例9-10

[0089] 除了在(1)补锂正极的制备中,使补锂剂占所述补锂正极的重量比分别改为5%、10%以外,使用与实施例8相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0090] 实施例11

[0091] 除了在(1)补锂正极的制备中,用 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 代替 $\text{LiFePO}_4$ 作为正极活性物质以外,使用与实施例2相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0092] 实施例12

[0093] 除了在(1)补锂正极的制备中,用 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 代替 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 作为补锂剂以外,使用与实施例2相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0094] 实施例13

[0095] 除了在(1)补锂正极的制备中,使补锂剂 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ 、导电炭黑Super-P、粘结剂PVDF的重量比由90:7:3变为94:3:3以外,使用与实施例2相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0096] 对比例1

[0097] 除了无补锂层以外,使用与实施例1相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0098] 对比例2

[0099] 除了无补锂层以外,使用与实施例8相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0100] 对比例3

[0101] 除了无补锂层以外,使用与实施例11相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0102] 对比例4

[0103] 除了在(1)补锂正极的制备中,使补锂层完全覆盖在整个集流体的两面,即无漏集流体区以外,使用与实施例12相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0104] 对比例5

[0105] 除了在(1)补锂正极的制备中,使补锂层完全覆盖在整个集流体的两面,即无漏集流体区以外,使用与实施例8相同的方法,制得锂离子二次电池。

[0106] 电池性能测试

[0107] 分别对实施例1-13以及对比例1-5制备的锂离子二次电池进行如下性能测试,测

试结果如下表1所示。

[0108] 能量密度测试:在25℃条件下,将电池以0.33C的倍率充电至4.2V,然后0.33C倍率放电至2.5V,放电时用容量乘以平均电压,得到0.33C能量密度。

[0109] 循环性能测试:在25℃条件下,将电池以1C放电至2.5V,静置1小时,以1C充电4.2V,静置1小时,然后以1C放电至2.5V并检测1C放电容量(即第一次循环时容量),用循环500次后的容量除以第一次循环时的容量,计算出容量保持率。

[0110] 直流电阻(DCR)测试:0.33C( $I_{0.33C}$ )恒流恒压充电至4.2V,截止电流为0.05C;搁置60min,然后以0.33C恒流放电90min,再静置60min(记录静置后的开路电压 $V_{t0}$ ),用1C( $I_{1C}$ )放电10s(记录脉放后电压 $V_{t1}$ ),搁置60s,放电 $DCR = (V_{t0} - V_{t1}) / I_{1C}$ 。

[0111] 表1

序号	负极活性物质	正极活性浆料		补锂浆料			漏集流体区占集流体的面积(%)	锂离子二次电池		
		正极活性物质	正极活性浆料的配方 (正极活性物质、导电炭黑、以及聚偏氟乙烯的比例)	补锂剂	补锂浆料的配方 (补锂剂、导电炭黑、以及聚偏氟乙烯的比例)	补锂剂的添加比例		能量密度 Wh/kg	循环500次的容量保持率	DCR (mΩ)
实施例1	石墨	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	2%	50%	189.50	98.60%	1.59
实施例2	石墨	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	50%	193.60	99.10%	1.62
实施例3	石墨	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	30%	193.80	99.40%	1.62
实施例4	石墨	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	60%	193.40	99.10%	1.62
实施例5	石墨	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	10%	191.10	98.90%	1.62
实施例6	石墨	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	80%	189.90	98.20%	1.66
实施例7	石墨	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	50%	193.40	99.00%	1.63
[0112] 实施例8	95%石墨+5%硅碳	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	50%	200.90	97.80%	1.62
实施例9	95%石墨+5%硅碳	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	5%	50%	211.20	98.10%	1.68
实施例10	95%石墨+5%硅碳	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	10%	50%	218.90	98.40%	1.73
实施例11	95%石墨+5%硅碳	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	50%	290.8	93.60%	1.46
实施例12	95%石墨+5%硅碳	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> NiO <sub>2</sub>	90:7:3	3%	50%	188.4	97.60%	1.61
实施例13	95%石墨+5%硅碳	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	94:3:3	3%	50%	194.80	97.10%	1.72
对比例1	石墨	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	无	—	—	—	176.00	97.30%	1.51
对比例2	95%石墨+5%硅碳	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	无	—	—	—	183.00	95.30%	1.58
对比例3	95%石墨+5%硅碳	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	96.5:1.5:2	无	—	—	—	278.00	91.80%	1.42
对比例4	95%石墨+5%硅碳	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> NiO <sub>2</sub>	90:7:3	3%	0	184.60	95.90%	2.58
对比例5	95%石墨+5%硅碳	LiFePO <sub>4</sub>	96.5:1.5:2	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	90:7:3	3%	0	185.20	95.70%	2.86

[0113] 从实施例2与实施例1的对比、以及实施例9-10与实施例8的对比可以看出,本发明提供的补锂正极,可以改变补锂剂占所述补锂正极的重量比的占比;从实施例3-6与实施例2的对比可以看出,本发明提供的补锂正极,可以改变漏集流体区占集流体的面积比例;从实施例7与实施例2的对比可以看出,本发明提供的补锂正极,可以改变漏集流体区的形貌;从实施例8与实施例2的对比可以看出,本发明提供的补锂正极,可以改变负极活性物质;从实施例11与实施例8的对比可以看出,本发明提供的补锂正极,可以改变正极活性物质;从实施例12与实施例8的对比可以看出,本发明提供的补锂正极,可以改变补锂剂;从实施例

13与实施例8的对比可以看出,本发明提供的补锂正极,可以改变补锂浆料中补锂剂和导电剂以及粘结剂的比例,均能实现本发明的目的,即同时提高锂离子二次电池的能量密度和循环寿命,同时仅轻微恶化直流电阻。

[0114] 并且,从实施例2以及实施例3-7的对比可以看出,当所述漏集流体区占集流体的面积的30%-60%时,不仅有利于集流体与正极材料层的电子传导,提高锂离子二次电池的能量密度和循环寿命,而且不恶化DCR,另外,从操作上来讲,能保证补锂层的涂敷可行性。

[0115] 从实施例1与对比例1的对比、实施例8与对比例2的对比、以及实施例11与对比例3的对比可以看出,无补锂层时,锂离子二次电池的能量密度和循环寿命均比有补锂层时差。

[0116] 从实施例12与对比例4的对比、以及实施例8与对比例5的对比可以看出,补锂层完全覆盖在整个集流体的两面时,锂离子二次电池的能量密度和循环寿命均比补锂层未完全覆盖在整个集流体的两面时差,同时直流电阻增加显著。

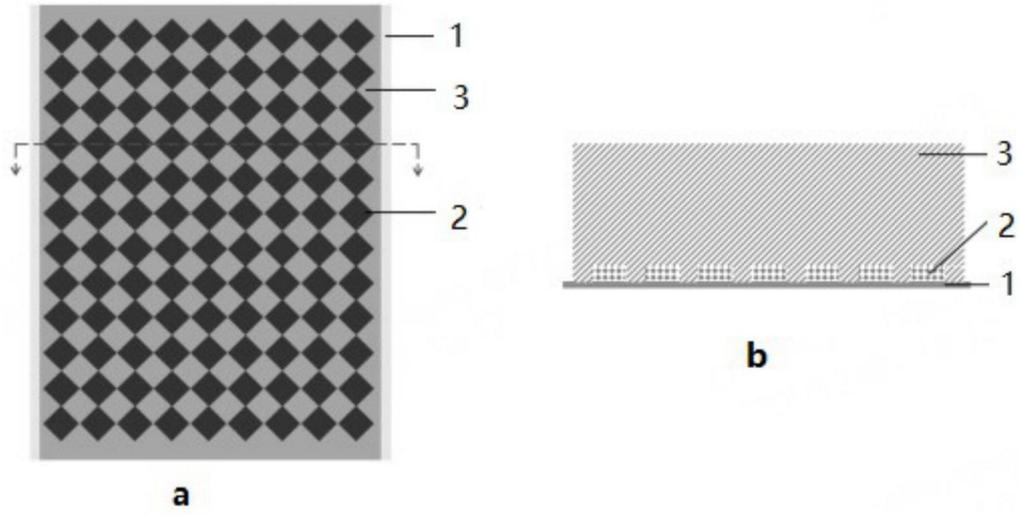


图1

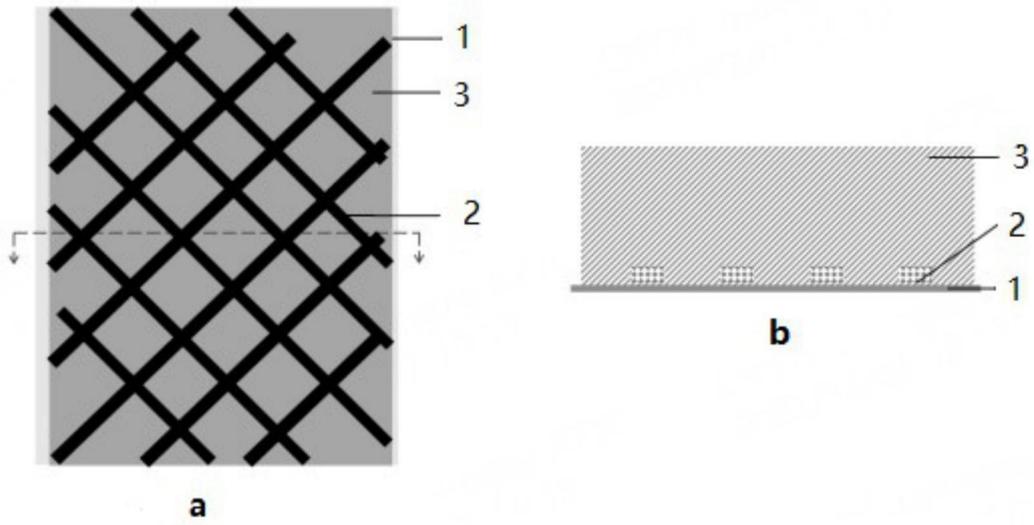


图2