

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

专利号 ZL 200510005266.6

[45] 授权公告日 2008年9月17日

[11] 授权公告号 CN 100420070C

[22] 申请日 2005.2.3

[21] 申请号 200510005266.6

[73] 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇  
延安路比亚迪工业园

[72] 发明人 周耀华 黄保宁

[56] 参考文献

CN1416189A 2003.5.7

US6835332B2 2004.12.28

JP2003-7299A 2003.1.10

化学镀镍包覆提高尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的高温性能. 许名飞等. 电源技术, 第28卷第2期. 2004

审查员 艾娟

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋

权利要求书2页 说明书16页

[54] 发明名称

一种电池正极和采用该正极的锂离子电池及它们的制备方法

[57] 摘要

一种锂离子电池的正极, 该正极含有正极极片, 其特征在于, 在所述正极极片的表面还有一层金属和磷的非晶态合金薄膜, 所述金属和磷的非晶态合金选自能防止正极极片中的正极活性物质与电解液反应, 并能提高电极导电性的非晶态合金中的一种或几种。采用该正极的锂离子电池具有良好的高温循环、储存性能, 低温放电性能以及倍率性能。

1、一种锂离子电池的正极，该正极含有正极极片，其特征在于，在所述正极极片的表面还有一层金属和磷的非晶态合金薄膜，所述金属和磷的非晶态合金选自能防止正极极片中的正极活性物质与电解液反应，并能提高电极导电性的非晶态合金中的一种或几种；以薄膜的总重量为基准，所述金属的含量为 50-93 重量%，磷的含量为 7-50 重量%。

2、根据权利要求 1 所述的正极，其特征在于，所述金属和磷的非晶态合金选自锰-磷、铁-磷、钴-磷、镍-磷、铜-磷非晶态合金中一种或者几种。

3、根据权利要求 1 所述的正极，其特征在于，所述金属和磷的非晶态合金薄膜的厚度为 0.05 微米-30 微米。

4、根据权利要求 3 所述的正极，其特征在于，所述金属和磷的非晶态合金薄膜的厚度为 0.5 微米-15 微米。

5、根据权利要求 1 所述的正极，其特征在于，以薄膜的总重量为基准，所述金属和磷的非晶态合金薄膜中金属的含量为 60-88 重量%，磷的含量为 12-40 重量%。

6、权利要求 1 所述的正极的制备方法，该方法包括制备一种正极极片，其特征在于，该方法还包括在正极极片上用化学镀的方法镀覆上一种金属和磷的非晶态合金薄膜，所述化学镀的方法包括将正极极片与含有主盐和还原剂的镀液接触，所述主盐选自其中的金属能与磷形成能防止正极极片中的正极活性物质与电解液反应并能提高电极导电性的非晶态合金的金属的盐中的一种或几种，所述还原剂为次亚磷酸盐，所述还原剂与主盐的摩尔比为

1.7-6; 接触的时间为 0.5-5 小时, 温度为 40°C-150°C, 镀液 pH 值为 4-8。

7、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述次亚磷酸盐选自次亚磷酸钠和/或次亚磷酸钾。

8、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述主盐选自锰、铁、钴、镍、铜的盐酸盐、硫酸盐、碳酸盐、醋酸盐、硝酸盐、硼酸盐、磷酸盐、有机酸盐中的至少一种。

9、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述化学镀的时间为 1-4 小时, 温度为 70°C-100°C, 镀液 pH 值为 4-8。

10、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述还原剂与主盐的摩尔比为 2-5。

11、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述镀液还含有络合剂、缓冲液和/或稳定剂。

12、一种锂离子电池, 该电池包括极芯和非水电解液, 所述极芯和非水电解液密封在电池壳体内, 所述极芯包括正极、负极及隔膜, 其特征在于, 所述正极为权利要求 1-5 中任意一项所述的正极。

13、权利要求 12 所述的电池的制备方法, 该方法包括制备该电池的正极和负极, 并且将正极、负极和隔膜制备成一个极芯, 将得到的极芯和电解液密封在电池壳中, 其特征在于, 所述正极采用权利要求 6-11 中的任意一种方法制备。

## 一种电池正极和采用该正极的锂离子电池及它们的制备方法

### 技术领域

本发明是关于一种电池正极和采用该正极的电池及它们的制备方法，更具体地说是关于一种电池正极和采用该正极的锂离子电池及它们的制备方法。

### 背景技术

锂离子电池作为一种化学电源，指分别用两个能可逆地嵌入与脱嵌锂离子的化合物作为正负极构成的二次电池。当电池充电时，锂离子从正极中脱嵌，在负极中嵌入，放电时反之。锂离子电池主要包括极芯和非水电解液，所述极芯和非水电解液密封在电池壳体内，所述极芯包括正极、负极及隔膜，所述正极包括正极极片，所述正极极片含有正极活性物质、导电剂和粘合剂。影响电池高温循环、存储性能、导电性、倍率性能以及低温性能的重要因素是正负极活性物质的性质。

锂离子电池的正极活性物质在  $\text{Li}^+$  离子的脱嵌与嵌入过程中结构变化的程度和可逆性决定了电池的稳定重复充放电性。本领域中常规的可逆地嵌入与脱嵌锂离子的正极活性物质包括  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{CoO}_2$  (其中,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ )、 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_b\text{Mn}_{2-b}\text{O}_4$  (其中,  $-0.1 \leq a \leq 0.2$ ,  $0 \leq b \leq 1.0$ , M 为锂、硼、镁、铝、钛、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镓、铋、氟、碘、硫元素中的一种)、 $\text{Li}_m\text{Mn}_{2-n}\text{B}_n\text{O}_2$  (其中, B 为过渡金属,  $0.9 \leq m \leq 1.1$ ,  $0 \leq n \leq 1.0$ )。用这些正极活性物质组成锂离子电池时，随着电池充放电循环的增加，电容会随温度的升高(尤其是超过  $40^\circ\text{C}$  时)迅速地降低，从而使电池的高温循环、储存性能严重下降。

通过研究发现，锂离子电池电容下降的主要原因在于正极活性物质与电解液反应，从而使正极活性物质的性能发生变化。当前，为改善电池高温性

能，已经有大量的研究对应用于锂离子电池中的正极活性物质进行表面处理，以防止正极活性物质与电解液反应。

许名飞等人公开一种改善尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  高温性能的方法，该方法将  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末经胶体钯活化处理后，再用盐酸进行解胶处理，然后用化学镀的方法把  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  放入镀液中而在其表面镀上一层含金属镍的镀层。其中镀液的组分为：硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )35 克/升，柠檬酸钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )45 克/升，次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )20 克/升，氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )50 克/升，硫脲 3-4 毫克/升，其中硫酸镍为主盐，次亚磷酸钠为还原剂，柠檬酸钠既为络合剂又是缓冲剂，其中还原剂次亚磷酸钠的物质的量是主盐硫酸镍的 1.42 倍。该方法中的基本反应为： $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{Ni}^{2+} + \text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{Ni-LiMn}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+$ 。（电源技术,2004 年 2 月,Vol.28 No.2.88-90）。

上述方法中，在正极活性物质  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的表面镀一层含金属镍的镀层虽然在一定程度上可以防止正极活性物质与电解液反应而改善锂离子电池的高温循环、储存性能，但是该方法是对正极活性物质本身进行处理，不容易控制镀层的结构和性质，电池的低温放电性能以及倍率性能仍然较低。

## 发明内容

本发明的目的是克服现有技术锂离子电池低温放电性能以及倍率性能较差的缺陷，提供一种能同时改善锂离子电池的高温循环、储存性能，低温放电性能以及倍率性能的正极和含该正极的锂离子电池。本发明的另外一个目的是提供它们的制备方法。

本发明提供的锂离子电池的正极含有正极极片，其中，在正极极片的表面还有一层金属和磷的非晶态合金薄膜，所述金属和磷的非晶态合金选自能防止正极极片中的正极活性物质与电解液反应，并能提高电极导电性的非晶态合金中的一种或几种。

本发明提供的正极的制备方法包括制备一种正极极片，其中，该方法还包括在正极极片上用化学镀的方法镀覆上一种金属和磷的非晶态合金薄膜，所述化学镀的方法包括将正极极片与含有主盐和还原剂的镀液接触，所述主盐选自其中的金属能与磷形成能防止正极极片中的正极活性物质与电解液反应并能提高电极导电性的非晶态合金的金属的盐中的一种或几种，所述还原剂为次亚磷酸盐，所述还原剂与主盐的摩尔比为 1.7-6；接触的时间为 0.5-5 小时，温度为 40℃-150℃，镀液 pH 值为 4-8。

本发明提供的锂离子电池包括极芯和非水电解液，所述极芯和非水电解液密封在电池壳体内，所述极芯包括正极、负极及隔膜，所述正极含有正极极片，其中，在正极极片的表面还有一层金属和磷的非晶态合金薄膜，所述金属和磷的非晶态合金选自能防止正极极片中的正极活性物质与电解液反应并提高电极导电性的非晶态合金中的一种或几种。

本发明提供的锂离子电池的制备方法包括制备该电池的正极和负极，并且将正极、负极和隔膜制备成一个极芯，将得到的极芯和电解液密封在电池壳中，其中，该方法还包括在正极极片上用化学镀的方法镀覆上一种金属和磷的非晶态合金薄膜，金属和磷的非晶态合金薄膜，所述化学镀的方法包括将正极极片与含有主盐和还原剂的镀液接触，所述主盐选自其中的金属能与磷形成能防止正极极片中的正极活性物质与电解液反应并能提高电极导电性的非晶态合金的金属的盐中的一种或几种，所述还原剂为次亚磷酸盐，所述还原剂与主盐的摩尔比为 1.7-6；接触的时间为 0.5-5 小时，温度为 40℃-150℃，镀液 pH 值为 4-8。

本发明提供的锂离子电池，一方面，金属和磷的非晶态合金薄膜能防止正极极片与电解液反应，特别是在高温条件下（高于 40℃）正极极片与电解液反应，从而使电池具有良好的高温性能；另一方面，金属和磷的非晶态合金提高电极的导电性，有利于电池的倍率性能和低温性能。

## 具体实施方式

按照本发明提供的锂离子电池的正极,所述金属和磷的非晶态合金选自能防止正极极片中的正极活性物质与电解液反应并提高电极导电性的非晶态合金中的一种或几种。所述金属和磷的非晶态合金优选锰-磷、铁-磷、钴-磷、镍-磷、铜-磷非晶态合金中一种或者几种。本发明引入单质状态的磷与金属形成非晶态合金,有利于锂离子嵌入-嵌出。

所述金属和磷的非晶态合金薄膜的厚度为0.05微米-30微米,优选为0.5微米-15微米,这是因为薄膜厚度低于0.05微米时对正极极片的保护效果不明显,而高于30微米时则会因为非电化学活性物质在电极中的含量增加,从而导致电池比容量减低。以薄膜总重量为基准,所述金属和磷的非晶态合金薄膜中金属含量为50-93重量%,优选为60-88重量%,磷的含量为7-50重量%,优选为12-40%,这是因为如果金属含量过高则会形成不利于锂离子嵌入-嵌出的晶体结构,含量过低则影响电导率。

按照本发明提供的锂离子电池的正极,所述正极极片可以商购得到,也可以采用已知的方法制备得到,所述正极极片的组成为本领域技术人员所公知。一般来说,所述正极材料含有正极活性物质、导电剂和粘合剂。

所述正极活性物质没有特别限制,可以为本领域常规的可嵌入脱嵌锂的正极活性物质,优选以下物质中的一种或者其混合物: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{CoO}_2$ (其中, $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ )、 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_b\text{Mn}_{2-b}\text{O}_4$ (其中, $-0.1 \leq a \leq 0.2$ ,  $0 \leq b \leq 1.0$ , M为锂、硼、镁、铝、钛、铬、铁、钴、镍、铜、锌、镓、铋、氟、碘、硫元素中的一种)、 $\text{Li}_m\text{Mn}_{2-n}\text{B}_n\text{O}_2$ (其中, B为过渡金属,  $0.9 \leq m \leq 1.1$ ,  $0 \leq n \leq 1.0$ )。

所述导电剂没有特别限制,可以为本领域常规的正极导电剂,比如乙炔黑、导电碳黑和导电石墨中的至少一种。以正极活性物质的重量为基准,所述导电剂的含量为1-15重量%,优选为2-10重量%。

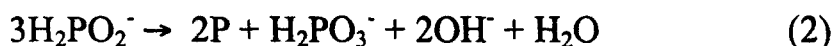
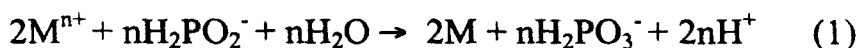
所述粘合剂的种类和含量为本领域技术人员所公知,例如含氟树脂和聚

烯烃化合物如聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、丁苯橡胶(SBR)中的一种或几种。一般来说,根据所用粘合剂种类的不同,以正极活性物质的重量为基准,粘合剂的含量为0.01-8重量%,优选为0.02-5重量%。

所述正极极片的制备方法可以采用常规的制备方法。例如,将所述正极活性物质、导电剂和粘合剂与溶剂混合,涂覆和/或填充在所述集电体上,干燥,压模或不压模,即可得到所述正极极片。其中,所述的溶剂可以选自N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二乙基甲酰胺(DEF)、二甲基亚砷(DMSO)、四氢呋喃(THF)以及水和醇类中的一种或几种。溶剂的用量能够使所述糊状物具有粘性和流动性,能够涂覆到所述集电体上即可。一般来说以正极活性物质的重量为基准,所述溶剂的含量5-70重量%,优选为15-50重量%。其中,干燥,压模的方法和条件为本领域技术人员所公知。正极集电体可以为锂离子电池中常规的正极集电体,在本发明的具体实施方案中使用铝箔作为正极集电体。

按照本发明提供的正极的制备方法,采用化学镀的方法在正极极片上镀覆上所述金属和磷的非晶态合金薄膜。化学镀不需要通电,依据氧化还原反应原理,将正极极片放入镀液中,还原剂与主盐发生氧化还原反应而在正极极片上形成金属和磷的非晶态合金镀层,容易控制镀层的厚度和成分。所述镀液含有主盐、还原剂,优选情况下,主盐选自所述金属和磷的非晶态合金薄膜中的金属的盐酸盐、硫酸盐、碳酸盐、醋酸盐、硝酸盐、硼酸盐、磷酸盐、氧化物、有机盐中的至少一种;还原剂选自次磷酸盐,优选为按照本发明提供的方法,所述次亚磷酸盐优选为次亚磷酸钠和/或次亚磷酸钾。。

在镀液中主要发生如下两种反应:



其中,在(1)中M为锰、铁、钴、镍、铜中一种或几种;n为1、2或3。



可以调节反应条件来控制上述反应的速率，如升高 pH 值则有利于反应(1)的进行，即金属离子的还原速率升高，磷的还原速度下降，从而得到镀层中的磷含量下降；反之降低 pH 值则有利于反应(2)的进行，即磷的还原速率升高，金属离子的还原速度下降，从而得到镀层中的磷含量升高。

为了使所述金属和磷的非晶态合金薄膜的厚度为 0.05 微米-30 微米，优选为 0.5 微米-15 微米，并且所述金属和磷的非晶态合金薄膜中金属含量为 50-93 重量%，优选为 60-88 重量%，磷的含量为 7-50 重量%，优选为 12-40 %，化学镀的反应条件包括化学镀的时间为 0.5-5 小时，优选为 1-4 小时；温度为 40°C-150°C，优选为 70-100°C；镀液 pH 值为 4-8；镀液中所述还原剂与主盐的摩尔比为 1.7-6，优选为 2-5。优选情况下，所述主盐的浓度为 0.1-0.25 摩尔/升；所述还原剂的浓度为 0.2-1.0 摩尔/升。

为了提高镀层质量，所述镀液还可以含有络合剂、缓冲液(缓冲体系)、和/或稳定剂。络合剂选自乙醇酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、丙酸、甘氨酸、琥珀酸、氨基乙酸、硫醇乙酸、酒石酸、草酸、丙氨酸、丁氨二酸、氨基二乙酸、乙二氨、乙二胺四乙酸、三乙醇胺、乳酸、水杨酸、酒石酸钾钠、甘油中的至少一种；所述络合剂的浓度为 0.05-0.25 摩尔/升；缓冲体系选自甘氨酸+盐酸、柠檬酸+磷酸氢二钠、邻苯二甲酸氢钾+盐酸、邻苯二甲酸氢钾+氢氧化钠、硼砂+琥珀酸、硼砂+磷酸二氢钾、醋酸+醋酸钠、甘氨酸+氢氧化钠、硼酸+硼砂、硼酸+氢氧化钠中的至少一种；所述缓冲体系的浓度为 0.05-0.25 摩尔/升；稳定剂选自：硫脲、碘化钾、过碘酸钾、氟化钠、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、硫酸钛、邻菲咯啉、2, 2'-喹啉、2, 9-二甲基菲咯啉、绕丹酸、二硫代氨基甲酸盐、二乙基二硫代氨基甲酸盐中的至少一种；所述稳定剂的浓度为 0.1-3.0 克/升。

按照本发明所提供的锂离子电池，所述隔膜设置于正极和负极之间，它具有电绝缘性能和液体保持性能，并使所述极芯和非水电解液一起容纳在电

池壳中。所述隔膜可以选自锂离子电池中所用的各种隔膜，如聚烯烃微多孔膜。所述隔膜的位置、性质和种类为本领域技术人员所公知。

按照本发明提供的锂离子电池的负极，所述负极可以商购得到，也可以采用已知的方法制备得到，所述负极的组成为本领域技术人员所公知。一般来说，所述负极材料含有负极活性物质、导电剂和粘合剂。

所述的负极活性物质没有特别限制，可以为本领域常规的可嵌入释出锂的负极活性物质，比如天然石墨、人造石墨、石油焦、有机裂解碳、中间相碳微球、碳纤维、锡合金、硅合金中的一种或几种，优选人工石墨。

所述的粘合剂包括含氟树脂和聚烯烃化合物如聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、丁苯橡胶（SBR）中的一种或几种。以所述负极活性物质的重量为基准，所述粘接剂的含量为 0.01-8 重量%，优选为 0.02-5 重量%。

所述导电剂没有特别限制，可以为本领域常规的负极导电剂，比如乙炔黑、导电碳黑和导电石墨中的至少一种。以负极活性物质的重量为基准，所述导电剂的含量为 1-15 重量%，优选为 2-10 重量%。

所述负极的制备方法可以采用常规的制备方法。例如，将负极活性物质、导电剂和粘合剂与溶剂混合，涂覆和/或填充在所述集电体上，干燥，压模或不压模，即可得到所述负极。其中，所述的溶剂可以选自 N-甲基吡咯烷酮（NMP）、二甲基甲酰胺（DMF）、二乙基甲酰胺（DEF）、二甲基亚砷（DMSO）、四氢呋喃（THF）以及水和醇类中的一种或几种，优选为水。溶剂的用量能够使所述糊状物具有粘性和流动性，能够涂覆到所述集电体上即可。一般来说，以负极活性物质的重量为基准，所述溶剂的用量为 100-150%。其中，干燥，压模的方法和条件为本领域技术人员所公知。负极集电体可以为锂离子电池中常规的负极集电体，在本发明的具体实施方案中使用铜箔作为负极集电体。

所述非水电解液为电解质锂盐和非水溶剂的混合溶液，对它没有特别限定，可以使用本领域常规的非水电解液。比如电解质锂盐选自六氟磷酸锂（ $\text{LiPF}_6$ ）、高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、卤化锂、氯铝酸锂及氟烷基磺酸锂中的一种或几种。有机溶剂选用链状酸酯和环状酸酯混合溶液，其中链状酸酯可以为碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸二丙酯（DPC）以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类中的至少一种，环状酸酯可以为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸亚乙烯酯（VC）、 $\gamma$ -丁内酯（ $\gamma$ -BL）、磺内酯以及其它含氟、含硫或含不饱和键的环状有机酯类中的至少一种。电解液的注入量一般为 1.5-4.9 g/Ah，电解液的浓度一般为 0.5-2.9 摩/升。

按照本发明提供的锂离子电池的制备方法，除了所述正极按照本发明提供的方法制备之外，其它步骤为本领域技术人员所公知。一般来说，将所述制备好的正极和负极之间设置隔膜，构成一个极芯，将该极芯容纳在电池壳体中，注入电解液，然后将电池壳体密闭，即可得到本发明提供的锂离子电池。

### 实施例 1

本实例说明本发明提供的正极材料和含该正极材料的锂离子电池及它们的制备方法。

#### (1)正极的制备

将 100 克正极活性成分  $\text{LiMnO}_2$ 、4 克粘接剂 PVDF、4 克导电剂乙炔黑加入到 40 克 NMP 中，然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的正极浆料。

将该浆料均匀地涂布在铝箔上，然后 150℃ 下烘干、辊压、裁切制得尺寸为 540×43.5 毫米的正极极片，其中含有 4.2 克活性成分  $\text{LiMnO}_2$ 。

将该极片置于 1 升化学镀液（柠檬酸钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 0.15 摩尔，

硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.2 摩尔, 次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0.5 摩尔, 邻苯二甲酸氢钾+氢氧化钠 0.1 摩尔, 硫脲 1 克) 中, 其中镀液 pH 值为 8, 在  $80^\circ\text{C}$  下反应 1 小时, 在极片上形成含有镍和磷的镀层。

用  $\beta$  射线反向散射法测定镀层厚度为 3 微米; 采用 X 射线粉末衍射仪 XRD 分析镀层物质属于非晶体; 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-AES 分析测定出镀层中, 以镀层总重量为基准, 镍的含量为 86 重量%, 磷的含量为 14 重量%。

### (2) 负极的制备

将 100 克负极活性成分天然石墨、4 克粘接剂 PTFE、4 克导电剂炭黑加入到 100 克水中, 然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的负极浆料。

将该浆料均匀地涂布在铜箔上, 然后在  $90^\circ\text{C}$  下烘干、辊压、裁切制得尺寸为  $500 \times 44$  毫米的负极极片, 其中含有 3.8 克活性成分天然石墨。

### (3) 电池的装配

将上述的正、负极片与聚丙烯膜卷绕成一个方型锂离子电池的极芯, 随后将  $\text{LiPF}_6$  按 1 摩尔/升的浓度溶解在  $\text{EC}/\text{DMC} = 1:1$  的混合溶剂中形成非水电解液, 将该电解液以  $3.8\text{g}/\text{Ah}$  的量注入电池壳中, 密封, 制成锂离子电池 A1。

## 实施例 2

本实例说明本发明提供的正极材料和含该正极材料的锂离子电池及它们的制备方法。

### (1) 正极的制备

将 100 克正极活性成分  $\text{LiMnO}_2$ 、2 克粘接剂 PVDF、8 克导电剂乙炔黑加入到 20 克 NMP 中, 然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的正极浆料。

将该浆料均匀地涂布在铝箔上, 然后在  $150^\circ\text{C}$  下烘干、辊压、裁切制得

尺寸为 540×43.5 毫米的正极极片，其中含有 4.15 克正极活性成分  $\text{LiMnO}_2$ 。

将该极片置于 1 升化学镀液（柠檬酸 0.1 摩尔，硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.12 摩尔，次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0.35 摩尔，邻苯二甲酸氢钾+盐酸 0.15 摩尔，硫脲 2.5 克）中，其中镀液 pH 为 5，在 90℃ 下反应 3 小时，在极片上形成含有镍和磷的镀层。

用  $\beta$  射线反向散射法测定镀层厚度为 12 微米；采用 X 射线粉末衍射仪 XRD 分析镀层物质属于非晶体；采用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-AES 分析测定出镀层中，以镀层总重量为基准，镍的含量为 70 重量%，磷的含量为 30 重量%。

### (2) 负极的制备

将 100 克负极活性成分天然石墨、2 克粘接剂 PTFE、8 克导电剂炭黑加入到 130 克水中，然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的负极浆料。

将该浆料均匀地涂布在铜箔上，然后在 90℃ 下烘干、辊压、裁切制得尺寸为 500×44 毫米的负极极片，其中含有 3.8 克活性成分天然石墨。

### (3) 电池的装配

将上述的正、负极片与聚丙烯膜卷绕成一个方型锂离子电池的极芯，随后将  $\text{LiPF}_6$  按 1 摩尔/升的浓度溶解在 EC/DMC = 1:1 的混合溶剂中形成非水电解液，将该电解液以 3.8g/Ah 的量注入电池壳中，密封，制成锂离子电池 A2。

## 实施例 3

本实例说明本发明提供的正极材料和含该正极材料的锂离子电池及它们的制备方法。

### (1) 正极的制备

将 100 克正极活性成分  $\text{LiMnO}_2$ 、2 克粘接剂 PVDF、8 克导电剂乙炔黑

加入到 20 克 NMP 中，然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的正极浆料。

将该浆料均匀地涂布在铝箔上，然后在 150℃ 下烘干、辊压、裁切制得尺寸为 540×43.5 毫米的正极极片，其中含有 4.1 克正极活性成分  $\text{LiMnO}_2$ 。

将该极片置于 1 升化学镀液（柠檬酸 0.15 摩尔，硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.1 摩尔，次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0.45 摩尔，邻苯二甲酸氢钾+盐酸 0.2 摩尔，硫脲 2.5 克）中，其中镀液 pH 值为 4.5，在 90℃ 下反应 2.5 小时，在极片上形成含有金属和磷的镀层。

用  $\beta$  射线反向散射法测定镀层厚度为 10 微米；采用 X 射线粉末衍射仪 XRD 分析镀层物质属于非晶体；采用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-AES 分析测定出镀层中，以镀层总重量为基准，铜的含量为 65 重量%，磷的含量为 35 重量%。

## (2) 负极的制备

将 100 克负极活性成分天然石墨、2 克粘接剂 PTFE、8 克导电剂炭黑加入到 140g 水中，然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的负极浆料。

将该浆料均匀地涂布在铜箔上，然后在 90℃ 下烘干、辊压、裁切制得尺寸为 500×44 毫米的负极极片，其中含有 3.8 克活性成分天然石墨。

## (3) 电池的装配

将上述的正、负极片与聚丙烯膜卷绕成一个方型锂离子电池的极芯，随后将  $\text{LiPF}_6$  按 1 摩尔/升的浓度溶解在 EC/DMC = 1:1 的混合溶剂中形成非水电解液，将该电解液以 3.8g/Ah 的量注入电池壳中，密封，制成锂离子电池 A3。

## 实施例 4

本实例说明本发明提供的正极材料和含该正极材料的锂离子电池及它们的制备方法。

### (1) 正极的制备

将 100 克正极活性成分  $\text{LiMnO}_2$ 、2 克粘接剂 PVDF、8 克导电剂乙炔黑加入到 20 克 NMP 中，然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的正极浆料。

将该浆料均匀地涂布在铝箔上，然后在  $150^\circ\text{C}$  下烘干、辊压、裁切制得尺寸为  $540 \times 43.5$  毫米的正极极片，其中含有 4.1 克正极活性成分  $\text{LiMnO}_2$ 。

将该极片置于 1 升化学镀液（柠檬酸 0.05 摩尔，硝酸锰 0.15 摩尔，次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0.4 摩尔，邻苯二甲酸氢钾+盐酸 0.2 摩尔，硫脲 1 克）中，其中镀液 pH 值为 6.5，其中在  $85^\circ\text{C}$  下反应 1.5 小时，在极片上形成含有锰和磷的镀层。

用  $\beta$  射线反向散射法测定镀层厚度为 10 微米；采用 X 射线粉末衍射仪 XRD 分析镀层物质属于非晶体；采用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-AES 分析测定出镀层中，以镀层总重量为基准，锰的含量为 80 重量%，磷的含量为 20 重量%。

### (2) 负极的制备

将 100 克负极活性成分天然石墨、2 克粘接剂 PTFE、8 克导电剂炭黑加入到 140g 水中，然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的负极浆料。

将该浆料均匀地涂布在铜箔上，然后在  $90^\circ\text{C}$  下烘干、辊压、裁切制得尺寸为  $500 \times 44$  毫米的负极极片，其中含有 4.01 克活性成分天然石墨。

### (3) 电池的装配

将上述的正、负极片与聚丙烯膜卷绕成一个方型锂离子电池的极芯，随后将  $\text{LiPF}_6$  按 1 摩尔/升的浓度溶解在  $\text{EC/DMC} = 1:1$  的混合溶剂中形成非水电解液，将该电解液以  $3.8\text{g/Ah}$  的量注入电池壳中，密封，制成锂离子电池 A4。

### 对比例 1

本对比例说明正极极片没有进行化学镀的锂离子电池及其制备方法。

采用与实施例 1 相同的方法，各种成分及用量都相同，只是未对正极极片进行化学镀。得到参比锂离子电池 AC1。

#### 实施例 5-8

下列实例分别测定实施例 1-4 制得的锂离子电池 A1、A2、A3 和 A4 的高温储存性能。

室温条件下，将电池分别先以 1C 电流充放电循环一次，一次循环放电容量为储存前容量；再以 1C 电流充电至 4.2V，在电压升至 4.2V 后以恒定电压充电，截止电流为 0.05C；搁置 5 分钟；电池在 60℃条件下储存一周，测定电池以 1C 电流放电至 3.0V 的容量，由下式计算储存前后容量维持率：

$$\text{容量维持率} = (\text{储存后容量} / \text{储存前容量}) \times 100\%$$

测定结果如表 1 所示。

#### 对比例 2

该对比例测定对比例 1 制得的参比锂离子电池 AC1 的高温储存性能。

采用与实施例 5-8 中相同的方法进行测定，不同的是测定的电池是参比锂离子电池 AC1。

结果如表 1 所示。

表 1

实施例编号	电池编号	容量维持率(%)
实施例 5	A1	92.6
对比例 2	AC1	70.2
实施例 6	A2	93.8
实施例 7	A3	91.4
实施例 8	A4	93.3



### 实施例 9-12

下列实例分别测定实施例 1-4 制得的锂离子电池 A1、A2、A3 和 A4 的低温性能。

室温条件下，将电池分别以 1C 电流充电至 4.2V，在电压升至 4.2V 后以恒定电压充电，截止电流为 0.05C；然后将上述电池分别放入-10℃与-20℃低温箱内，搁置 40 分钟，之后分别以 0.2C 电流放电至 3.0V。由下式计算电池在-10℃与-20℃下的放电比率：

$$\text{放电比率} = (\text{低温下放电容量} / \text{室温下放电容量}) \times 100\%$$

测定结果如表 2 所示。

### 对比例 3

该对比例测定对比例 1 制得的参比锂离子电池 AC1 的低温性能。

采用与实施例 9-12 中相同的方法进行测定，不同的是测定的电池是参比锂离子电池 AC1。

结果如表 2 所示。

表 2

实施例编号	电池编号	-10℃放电比率(%)	-20℃放电比率(%)
实施例 9	A1	74.5	59.1
对比例 3	AC1	47.6	30.7
实施例 10	A2	71.6	58.9
实施例 11	A3	70.4	57.2
实施例 12	A4	72.3	59.6

### 实施例 13-16

下列实例分别测定实施例 1-4 制得的锂离子电池 A1、A2、A3 和 A4 的

倍率性能。

$C_{1C}/C_{0.5C}$ : 以 1C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量与以 0.5C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量的比值。

$C_{3C}/C_{0.5C}$ : 以 3C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量与以 0.5C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量的比值。

$C_{5C}/C_{0.5C}$ : 以 5C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量与以 0.5C 的电流从 4.2V 放电至 3.0V 的放电容量的比值。

测定结果如表 3 所示。

对比例 4

该对比例测定对比例 1 制得的参比锂离子电池 AC1 的倍率性能。

采用与实施例 13-16 中相同的方法进行测定，不同的是测定的电池是参比锂离子电池 AC1。

结果如表 3 所示。

表 3

实施例编号	电池编号	$C_{1C}/C_{0.5C}(\%)$	$C_{3C}/C_{0.5C}(\%)$	$C_{5C}/C_{0.5C}(\%)$
实施例 13	A1	99.8	96.2	89.8
对比例 4	AC1	98.2	76.8	64.9
实施例 14	A2	97.5	95.3	84.2
实施例 15	A3	97.4	95.4	81.3
实施例 16	A4	99.6	96.0	86.4

实施例 17-20

下列实例分别测定实施例 1-4 制得的锂离子电池 A1、A2、A3 和 A4 的高温循环性能。

60℃条件下，将电池分别以 1C 电流充电至 4.2V，在电压升至 4.2V 后以恒定电压充电，截止电流为 0.05C，搁置 10 分钟；电池以 1C 电流放电至 3.0V，搁置 5 分钟。重复以上步骤 200 次，得到电池 200 次循环后 1C 电流放电至 3.0V 的容量，由下式计算循环前后容量维持率：

$$\text{容量维持率} = (\text{第 200 次循环放电容量} / \text{首次循环放电容量}) \times 100\%$$

测定结果如表 4 所示。

对比例 5

该对比例测定对比例 1 制得的参比锂离子电池 AC1 的高温循环性能。

采用与实施例 17-20 中相同的方法进行测定，不同的是测定的电池是参比锂离子电池 AC1。

测定结果如表 4 所示。

表 4

实施例编号	电池编号	容量维持率(%)
实施例 17	A1	83.8
对比例 5	AC1	55.1
实施例 18	A2	84.9
实施例 19	A3	82.2
实施例 20	A4	86.7

从表 1、2、3、4 所示的结果可以看出，本发明提供的锂离子电池与参比电池相比，具有良好的高温循环、储存性能，低温放电性能以及倍率性能。