



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108878956 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201810724329.0

(22)申请日 2018.07.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108878956 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(73)专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

(72)发明人 王巧阁 王升威 闫传苗 骆福平
覃炎运 张漫芳

(74)专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理
事务所(普通合伙) 11387

代理人 吕倩茹 张向琨

(51)Int.Cl.

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/0566(2010.01)

(56)对比文件

CN 102263292 A, 2011.11.30,

CN 105244538 A, 2016.01.13,

审查员 高瑜

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

锂离子二次电池

(57)摘要

本发明提供了一种锂离子二次电池,其包括正极极片、负极极片、隔离膜以及电解液,所述电解液包括锂盐以及有机溶剂。所述锂离子二次电池满足关系式: $1.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 6.5$ 。本发明将电池的额定容量与电解液质量及电解液的本征参数进行综合设计,并将上述参数之间的关联性进行合理量化,可以使锂离子二次电池同时兼顾良好的动力学性能及较长的循环寿命。

1. 一种锂离子二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜以及电解液,所述电解液包括锂盐以及有机溶剂;

其特征在于,

所述正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜片,所述正极膜片中的正极活性材料包括 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种,M选自Mn、Al中的一种或两种, $0.95 \leq x \leq 1.2$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 且 $a+b+c=1$,且所述锂离子二次电池满足关系式: $1.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.5$;

其中,

m表示化成后电池内部电解液的总质量,单位为g;

ρ 表示电解液的密度,单位为 g/cm^3 ;

C表示电解液中锂盐的浓度,单位为 mol/L ;

Cap表示电池的额定容量,单位为Ah;

所述电解液的密度 ρ 为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$;

所述电解液中锂盐的浓度C为 $0.6\text{mol}/\text{L} \sim 1.2\text{mol}/\text{L}$;

m/Cap 为 $2\text{g}/\text{Ah} \sim 6\text{g}/\text{Ah}$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述电解液的密度 ρ 为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述电解液中锂盐的浓度C为 $0.8\text{mol}/\text{L} \sim 1.17\text{mol}/\text{L}$ 。

4. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述电解液的密度 ρ 为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.25\text{g}/\text{cm}^3$;

所述电解液中锂盐的浓度C为 $0.8\text{mol}/\text{L} \sim 1.17\text{mol}/\text{L}$ 。

5. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于, m/Cap 为 $2.3\text{g}/\text{Ah} \sim 5.8\text{g}/\text{Ah}$ 。

6. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述锂离子二次电池满足关系式: $1.8 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.0$ 。

7. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述正极膜片的压实密度为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.2\text{g}/\text{cm}^3$;

所述正极膜片的孔隙率为 $10\% \sim 40\%$ 。

8. 根据权利要求7所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述正极膜片的压实密度为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

9. 根据权利要求7所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述正极膜片的孔隙率为 $15\% \sim 30\%$ 。

10. 根据权利要求7所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述正极膜片的压实密度为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$;

所述正极膜片的孔隙率为 $15\% \sim 30\%$ 。

11. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片,所述负极活性材料至少包括石墨,且所述锂离子二次电池满足关系式: $0.01 \leq \text{CW} \times V_{\text{OI}} \leq 0.25$;

其中,

CW表示负极膜片单面单位面积的涂覆重量,单位是 g/cm^2 ;

V_{0I} 表示负极膜片的0I值,且 $V_{0I}=C_{004}/C_{110}$, C_{004} 为负极极片的X射线衍射图谱中004特征衍射峰的峰面积, C_{110} 为负极极片的X射线衍射图谱中110特征衍射峰的峰面积。

12. 根据权利要求11所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述负极膜片单面单位面积的涂覆重量CW为 $0.003\text{g}/\text{cm}^2\sim 0.015\text{g}/\text{cm}^2$;

所述负极膜片的0I值为3~40。

13. 根据权利要求12所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述负极膜片单面单位面积的涂覆重量CW为 $0.006\text{g}/\text{cm}^2\sim 0.012\text{g}/\text{cm}^2$ 。

14. 根据权利要求12所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述负极膜片的0I值为5~30。

15. 根据权利要求12所述的锂离子二次电池,其特征在于,

所述负极膜片单面单位面积的涂覆重量CW为 $0.006\text{g}/\text{cm}^2\sim 0.012\text{g}/\text{cm}^2$;

所述负极膜片的0I值为5~30。

锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池领域,尤其涉及一种锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着便携式电子产品、新能源汽车的发展,人们对其充电速度和使用寿命提出了更高的要求,这就要求其使用的电池在满足容量设计的前提下,还具有更好的倍率性能和更长的循环寿命。

[0003] 但通常情况下,电池在大倍率充放电过程中,覆盖于负极活性材料表面的钝化层,俗称固体电解质界面膜(solid electrolyte interface,SEI膜)会发生破损,随后SEI膜的修复过程会使电池内部电解液的质量不断降低,严重影响电池的循环寿命。同时,电解液的本征参数还会影响电池的倍率性能。

发明内容

[0004] 鉴于背景技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种锂离子二次电池,其能使电池同时兼顾良好的动力学性能及较长的循环寿命。

[0005] 为了达到上述目的,本发明提供了一种锂离子二次电池,其包括正极极片、负极极片、隔离膜以及电解液,所述电解液包括锂盐以及有机溶剂。所述锂离子二次电池满足关系式: $1.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 6.5$ 。其中,m表示化成后电池内部电解液的总质量,单位为g; ρ 表示电解液的密度,单位为 g/cm^3 ;C表示电解液中锂盐的浓度,单位为 mol/L ;Cap表示电池的额定容量,单位为Ah。

[0006] 相对于现有技术,本发明至少包括如下所述的有益效果:

[0007] 本发明将电池的额定容量与电解液的质量及电解液的本征参数进行综合设计,并将上述参数之间的关联性进行合理量化,可以使锂离子二次电池同时兼顾良好的动力学性能及较长的循环寿命。

具体实施方式

[0008] 下面详细说明根据本发明的锂离子二次电池。

[0009] 根据本发明的锂离子二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜以及电解液,所述电解液包括锂盐以及有机溶剂。所述锂离子二次电池满足关系式: $1.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 6.5$ 。其中,m表示化成后电池内部电解液的总质量,单位为g; ρ 表示电解液的密度,单位为 g/cm^3 ;C表示电解液中锂盐的浓度,单位为 mol/L ;Cap表示电池的额定容量,单位为Ah。

[0010] 需要说明的是,所述电池的额定容量Cap是指室温下完全充电的电池以 $1I_1$ (A)电流放电,达到终止电压时所放出的容量, I_1 表示1小时率放电电流。具体可参考国标GB/T31484-2015电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法。

[0011] 在电池充电过程中,锂离子从正极活性材料脱出并嵌入负极活性材料,在此过程中,负极活性材料容易发生膨胀,导致负极活性材料表面的SEI膜破裂,尤其是在大倍率快

速充电过程中,SEI膜的破裂速度加快。为了保证电池具有较长的循环性能,需要加快SEI膜的修复速度,此时就需要电池在制备完成后内部仍然具备充足的电解液。但电池内部电解液的量并不是越多越好,电解液的量越多,电池内部空余体积越小,在电池内部相同产气量的情况下,电池内压增加越多,电池循环使用过程中防爆阀或者外壳薄弱点更容易提前爆破,导致电池失效。同时电池内部过多的电解液会使电池产气量过大,负极界面容易出现大量气泡黑斑,进而恶化电池的循环性能以及动力学性能。

[0012] 电解液中的锂盐是锂离子的传递单元,锂盐的浓度大小直接影响锂离子的传递速度,而锂离子的传递速度会影响负极的电位变化。在电池快速充电过程中,需要尽量提高锂离子的移动速度,防止负极电位下降过快导致锂枝晶的形成,给电池带来安全隐患,同时还能防止电池的循环容量过快衰减。

[0013] 电解液密度过小有可能是锂盐浓度过小,或者有机溶剂密度过小。如果锂盐的浓度过小,电池内部将没有足够的锂离子传递单元,大倍率充电时,负极电位快速下降,进而负极表面容易长出锂枝晶,消耗可逆活性锂,且锂枝晶不断生长还有可能会刺穿隔离膜,导致正负极发生内短路给电池带来安全隐患;过低的锂盐浓度还会导致负极成膜不稳定,SEI膜易分解修复生成二次SEI膜,这种二次SEI膜的分解在高温下会加剧,且分解修复时产生大量热,恶化负极界面,使得电池的循环性能进一步变差。有机溶剂密度过小,电解液的介电常数较低,可能会增加锂离子迁移阻力。

[0014] 电解液密度过大有可能是锂盐浓度过大或者有机溶剂密度过大,高温下锂盐容易分解放热,因此较高的锂盐浓度会加剧电池内部产热,进而电池也容易失效;电解液密度过大还会导致电解液粘度过大,锂离子穿梭阻力变大,影响电池的动力学性能;电解液密度过大还会导致电池极化增加,恶化电池的循环性能。申请人在设计锂离子二次电池时,将上述因素综合考虑,并经过大量研究发现,当锂离子二次电池满足 $1.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 6.5$ 时,其可同时兼顾良好的动力学性能及较长的循环寿命。

[0015] 当 $(m \times C) / (\rho \times \text{Cap})$ 小于1.5时,化成后电池内部电解液的总质量 m 过小或者电解液本身设计锂盐浓度 C 过小,电池的长循环性能和动力学性能受到明显影响。化成后电池内部电解液的总质量 m 过小,无法支撑长循环过程中的电解液消耗,负极活性材料表面SEI膜的稳定性和致密性变差,电池动力学性能下降,且也会恶化电池的循环性能。锂盐的浓度 C 过小,电池内部将没有足够的锂离子传递单元,大倍率充电时,负极电位快速下降,进而负极表面容易长出锂枝晶,消耗可逆活性锂,且锂枝晶不断生长还有可能会刺穿隔离膜,导致正负极发生内短路给电池带来安全隐患;过低的锂盐浓度 C 还会导致负极成膜不稳定,SEI膜易分解修复生成二次SEI膜,这种二次SEI膜的分解在高温下会加剧,且分解修复时产生大量热,恶化负极界面,使得电池的循环性能进一步变差。

[0016] 当 $(m \times C) / (\rho \times \text{Cap})$ 大于6.5时,化成后电池内部电解液的总质量 m 过大或电解液本身设计锂盐浓度 C 过大,电池的循环性能也会受到影响。化成后电池内部电解液的总质量 m 越多,电池内部空余体积越小,在电池内部相同产气量的情况下,电池内压增加越多,电池循环使用过程中防爆阀或者外壳薄弱点更容易提前爆破,导致电池失效;同时化成后电池内部过多的电解液会使电池产气量增加,负极界面容易出现大量气泡黑斑,进而恶化电池的循环性能以及动力学性能。锂盐的浓度 C 过大,高温下锂盐容易分解放热,加剧电池内部产热,进而电池也容易失效。

[0017] 在本发明的锂离子二次电池中,优选地,所述电解液的密度 ρ 为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$;进一步优选地,所述电解液的密度 ρ 为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0018] 在本发明的锂离子二次电池中,优选地,所述电解液中锂盐的浓度 C 为 $0.6\text{mol}/\text{L}\sim 1.2\text{mol}/\text{L}$;进一步优选地,所述电解液中锂盐的浓度 C 为 $0.8\text{mol}/\text{L}\sim 1.17\text{mol}/\text{L}$ 。

[0019] 在本发明的锂离子二次电池中,优选地, m/Cap 为 $2\text{g}/\text{Ah}\sim 6\text{g}/\text{Ah}$;进一步优选地, m/Cap 为 $2.3\text{g}/\text{Ah}\sim 5.8\text{g}/\text{Ah}$ 。

[0020] 在本发明的锂离子二次电池中,所述正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料、导电剂和粘结剂的正极膜片。所述导电剂以及粘结剂的种类和含量不受具体的限制,可根据实际需求进行选择。所述正极集流体的种类不受具体的限制,可根据实际需求进行选择,例如,所述正极集流体可为铝箔、镍箔或高分子导电膜,优选地,所述正极集流体为铝箔。

[0021] 优选地,所述正极活性材料可选自 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (M 选自 Mn 、 Al 中的一种或两种, $0.95\leq x\leq 1.2$, $0<a<1$, $0<b<1$, $0<c<1$ 且 $a+b+c=1$)、 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0\leq y\leq 1$) 及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种,但本申请并不限于这些材料,还可以使用其他可被用作正极活性材料的传统公知的材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。更优选地,所述正极活性材料可选自 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (M 选自 Mn 、 Al 中的一种或两种, $0.95\leq x\leq 1.2$, $0<a<1$, $0<b<1$, $0<c<1$ 且 $a+b+c=1$)、 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0\leq y\leq 1$) 及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种。

[0022] 掺杂元素可为阳离子、阴离子或阴阳复合离子,掺杂改性的目的是在正极活性材料晶格中掺杂一些阳离子、阴离子或复合离子,有助于减少首次不可逆容量,使晶体结构更完整,晶体结构的稳定性更高,颗粒破碎、晶体结构损坏的概率更低,从而对改善电池的循环性能和热稳定性有利。掺杂改性的具体方法不受限制,可以在前驱体共沉淀阶段进行湿法掺杂,也可以在烧结阶段进行干法掺杂。优选地,阳离子掺杂元素可选自 Al 、 Zr 、 Ti 、 B 、 Mg 、 V 、 Cr 、 Zn 、 Y 中的一种或几种;阴离子掺杂元素可选自 F 、 P 、 S 中的一种或几种,更优选为 F , F 除了可以促进正极活性材料的烧结,使晶体结构更加稳定外,还能够在循环过程中稳定正极活性材料和电解液之间的界面,从而对改善电池的循环性能有利。优选地,阴阳离子的掺杂总量不超过20%。

[0023] 包覆层可以起到隔绝电解液的作用,可以在很大程度上减少电解液与正极活性材料之间的副反应,减少过渡金属溶出,提高正极活性材料的电化学稳定性。其中,包覆层可为碳层、石墨烯层、氧化物层、无机盐层或导电高分子层。优选地,氧化物可为 Al 、 Ti 、 Mn 、 Zr 、 Mg 、 Zn 、 Ba 、 Mo 、 B 中的一种或几种元素形成的氧化物;无机盐可为 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2TiO_3 、 Li_3VO_4 、 LiSnO_3 、 Li_2SiO_3 、 LiAlO_2 中的一种或几种;导电高分子可为聚吡咯(PPy)、聚3,4-亚乙二氧基噻吩(PEDOT)或聚酰胺(PI)。优选地,包覆层的质量不超过20%。

[0024] 优选地, $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ 可具体选自 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中的一种或几种。

[0025] 优选地, $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0\leq y\leq 1$) 可具体选自 LiFePO_4 (LFP) 及其与碳材料的复合物中的一种或几种。

[0026] 在本发明的锂离子二次电池中,正极活性材料的种类不同,电池设计时 $(m\times C)/(\rho$

×Cap) 优选范围会有所不同,这主要是由于不同种类的正极活性材料对应的压实密度不同,而压实密度越大,意味着正极活性材料颗粒间堆积越紧密,相同体积的极片孔隙率越低,极片通过孔隙作用吸收的电解液总量也越少, $(m \times C) / (\rho \times \text{Cap})$ 会相对设计的较小,反之亦然。

[0027] 优选地,当正极活性材料为 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (M选自Mn、Al中的一种或两种, $0.95 \leq x \leq 1.2$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 且 $a+b+c=1$) 及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种时,所述锂离子二次电池满足关系式: $1.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.5$ 。更优选地,所述锂离子二次电池满足关系式: $1.8 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.0$ 。

[0028] 优选地,当正极活性材料为 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (M选自Mn、Al中的一种或两种, $0.95 \leq x \leq 1.2$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 且 $a+b+c=1$) 及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种时,正极膜片的压实密度为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.2\text{g}/\text{cm}^3$,优选为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$;正极膜片的孔隙率为 $10\% \sim 40\%$,优选为 $15\% \sim 30\%$ 。

[0029] 优选地,当正极活性材料为 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) 及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种时,所述锂离子二次电池满足关系式: $3.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 6.5$ 。更优选地,所述锂离子二次电池满足关系式: $4.0 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 5.5$ 。

[0030] 优选地,当正极活性材料为 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) 及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种时,正极膜片的压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.6\text{g}/\text{cm}^3$,优选为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.4\text{g}/\text{cm}^3$;正极膜片的孔隙率为 $20\% \sim 45\%$,优选为 $30\% \sim 40\%$ 。

[0031] 在本发明的锂离子二次电池中,所述负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料、导电剂、粘结剂的负极膜片。所述导电剂以及粘结剂的种类和含量不受具体的限制,可根据实际需求进行选择。所述负极集流体的种类不受具体的限制,可根据实际需求进行选择,例如所述负极集流体可为铜箔、涂碳铜箔或高分子导电膜,优选地,所述负极集流体为铜箔。

[0032] 所述负极活性材料可选自石墨、软碳、硬碳、碳纤维、中间相碳微球、硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的一种或几种。其中,所述石墨选自人造石墨、天然石墨或二者的混合物,所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或几种,所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物、锡合金中的一种或几种。

[0033] 为了进一步提高锂离子二次电池的能量密度及动力学性能,优选地,所述负极活性材料至少包括石墨,且所述锂离子二次电池还满足关系式: $0.01 \leq \text{CW} \times \text{V}_{01} \leq 0.25$ 。其中,CW表示负极膜片单面单位面积的涂覆重量,单位是 g/cm^2 ; V_{01} 表示负极膜片的OI值。

[0034] 负极膜片的OI值 $\text{V}_{01} = \text{C}_{004} / \text{C}_{110}$,其中, C_{004} 为负极极片的X射线衍射图谱中004特征衍射峰的峰面积, C_{110} 为负极极片的X射线衍射图谱中110特征衍射峰的峰面积。

[0035] 负极膜片的OI值可通过使用X射线粉末衍射仪(X'pert PRO)得到,依据X射线衍射分析法通则以及石墨的点阵参数测定方法JIS K0131-1996、JB/T4220-2011,得到X射线衍射图谱, $\text{OI值} = \text{C}_{004} / \text{C}_{110}$,其中, C_{004} 为004特征衍射峰的峰面积, C_{110} 为110特征衍射峰的峰面积。

[0036] 优选地,所述负极膜片单面单位面积的涂覆重量CW为 $0.003\text{g}/\text{cm}^2 \sim 0.015\text{g}/\text{cm}^2$;更优选地,所述负极膜片单面单位面积的涂覆重量CW为 $0.006\text{g}/\text{cm}^2 \sim 0.012\text{g}/\text{cm}^2$ 。

[0037] 优选地,所述负极膜片的OI值 V_{01} 为 $3 \sim 40$;更优选地,所述负极膜片的OI值 V_{01} 为5

~30。

[0038] 负极膜片单面单位面积的涂覆重量CW越小,电解液越容易浸润负极膜片,其表面动力学也越好,反之亦然。但负极膜片单面单位面积的涂覆重量CW过小,会直接影响电池的能量密度,且负极浆料涂布工艺也较难控制。负极膜片的OI值 V_{OI} 越小越有利于改善锂离子传输,但OI值过小会导致负极出现脱膜问题。因此当负极膜片单面单位面积的涂覆重量与负极膜片的OI值均落入优选范围内时,可以更好地改善电池的动力学性能并兼顾较高的能量密度。

[0039] 需要说明的是,负极膜片中负极活性材料的粉体OI值、粒径等对负极膜片的OI值均有影响,因此可以通过选择合适的负极活性材料来调节负极膜片的OI值大小。

[0040] 优选地,所述负极活性材料的粉体OI值 G_{OI} 为2~15;进一步优选地,所述负极活性材料的粉体OI值 G_{OI} 为2~11。负极活性材料的粉体OI值落入上述优选范围内时,负极活性材料可具有较好的各向同性性质,更有利于锂离子的脱出和嵌入。负极活性材料的粉末OI值可通过使用X射线粉末衍射仪(X'pert PRO)得到,依据X射线衍射分析法通则以及石墨的点阵参数测定方法JIS K 0131-1996、JB/T4220-2011,得到X射线衍射图谱,OI值= C_{004}/C_{110} ,其中, C_{004} 为负极活性材料的004特征衍射峰的峰面积, C_{110} 为负极活性材料的110特征衍射峰的峰面积。测试时可直接将一定质量负极活性材料粉末置于X射线粉末衍射仪中进行测试。

[0041] 优选地,所述负极活性材料的平均粒径D50为 $1\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$;进一步优选地,所述负极活性材料的平均粒径D50为 $4\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 。负极活性材料的粒径落入上述优选范围内时,负极膜片的均一性更高,可以避免粒径太小与电解液产生较多的副反应而影响电池的性能,还可以避免粒径太大阻碍锂离子的传输而影响电池的性能。

[0042] 负极极片冷压过程参数,例如冷压速度、冷压温度、冷压压力、冷压次数等也会影响负极膜片中负极活性材料颗粒的堆积取向程度,进而影响负极膜片的OI值,因此还可以通过控制负极极片冷压过程参数来调节负极膜片的OI值大小。

[0043] 优选地,所述负极膜片的压实密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $2.0\text{g}/\text{cm}^3$;进一步优选地,所述负极膜片的压实密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。压实密度落入上述优选范围内时,负极活性材料颗粒的完整性更高,颗粒之间的电接触更好。

[0044] 另外,还可以在负极浆料的涂布工序中引入磁场诱导技术来调节负极膜片的OI值大小。磁场强度的施加方向以及磁场强度的大小可根据所需的负极膜片OI值进行合理调整。

[0045] 在本发明的锂离子二次电池中,所述隔离膜的种类不受到具体的限制,可以是现有电池中使用的任何隔离膜材料,例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜,但不仅限于这些。

[0046] 在本发明的锂离子二次电池中,所述电解液包括锂盐以及有机溶剂,其中锂盐和有机溶剂的具体种类及组成均不受到具体的限制,可根据实际需求进行选择。

[0047] 优选地,所述锂盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、四氟草酸磷酸锂、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_F)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{R}_F)$ 、双三氟甲烷磺酰亚胺、双(氟磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或几种,其中,取代基 R_F 表示为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$,n为1~10的整数。

[0048] 优选地,有机溶剂可包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯中的一种或几种。环状碳酸酯可选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯中的一种或几种;链状碳酸酯可选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯中的一种或几种;羧酸酯可选自甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸丙酯中的一种或几种。所述电解液中还可含有功能添加剂,例如碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯、丙磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯等。

[0049] 本发明的锂离子二次电池可以通过公知的方法进行制备,但在电池制备前,需同时考虑本发明中涉及的参数,例如,电池制备过程中的化成工序会消耗一部分电解液,为了确保化成后电池内部电解液的总质量达到设计要求,需要根据经验计算初始的电解液加入量,初始的电解液加入量=化成后电池中电解液的总质量+化成消耗的电解液质量。在本发明的锂离子二次电池中,化成消耗的电解液质量为 $0.1\text{g/Ah}\sim 0.3\text{g/Ah}$ 。

[0050] 下面结合具体实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。

[0051] 实施例1

[0052] (1) 电芯的制备

[0053] 电芯的额定容量Cap设计为50Ah。

[0054] 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按质量比96:2:2进行混合,加入溶剂NMP,在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状,获得正极浆料;将正极浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔上,室温晾干后转移至烘箱继续干燥,然后经过冷压、分切得到正极极片,其中正极膜片的压实密度为 4.0g/cm^3 ,正极膜片的孔隙率为12%。

[0055] 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混合后,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上,单面单位面积的涂覆重量为 0.011g/cm^2 ,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,其中负极膜片的OI值为25。

[0056] 将上述正极极片、隔离膜(聚乙烯膜)、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正、负极极片之间起到隔离的作用,然后卷绕得到电芯。

[0057] (2) 电解液的制备

[0058] 将碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯按照按体积比1:1:1进行混合得到有机溶剂,接着将充分干燥的 LiPF_6 溶解于混合后的有机溶剂中,配制成浓度C为 0.8mol/L 、密度 ρ 为 1.1g/cm^3 的电解液。

[0059] (3) 锂离子二次电池的制备

[0060] 将电芯置于外包装壳中,干燥后注入112g电解液,然后经过真空封装、静置、化成(消耗的电解液质量为 0.15g/Ah)、整形等工序,获得锂离子二次电池。

[0061] 实施例2-13和对比例1-4按照与实施例1类似的方法进行制备,具体区别示出在表1中。其中,在负极极片的制备过程中,当选择合适的负极活性材料后,通过合理调整冷压过程参数或辅助磁场诱导技术即可得到不同的负极膜片OI值,其磁场强度的施加方向以及磁场强度的大小可根据所需的OI值进行合理调整。

[0062] 接下来说明锂离子二次电池的性能测试。

[0063] (1) 动力学性能测试: 在25℃下, 将实施例和对比例制备得到的锂离子二次电池以4C满充、以1C满放重复10次后, 再将电池以4C满充, 然后拆解出负极极片并观察负极极片表面的析锂情况。其中, 负极表面析锂区域面积小于5%认为是轻微析锂, 负极表面析锂区域面积为5%~40%认为是中度析锂, 负极表面析锂区域面积大于40%认为是严重析锂。

[0064] (2) 循环性能测试: 在25℃下, 将实施例和对比例制备得到的锂离子二次电池以3C倍率充电、以1C倍率放电, 进行满充满放循环测试, 直至锂离子二次电池的容量衰减至初始容量的80%, 记录循环圈数。

[0065] 表1给出实施例1-13和对比例1-4的参数及性能测试结果

[0066] 本发明在电池设计时将电池额定容量与化成后电解液质量及电解液的本征参数进行综合设计, 可以使锂离子二次电池同时兼顾良好的动力学性能及较长的循环寿命。

[0067] 实施例1-7使用的正极活性材料为NCM523, 当锂离子二次电池满足关系式 $1.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.5$ 时, 锂离子二次电池同时兼顾良好的动力学性能及较长的循环寿命。在对比例1和对比例2中, 注入电解液过多或设计电解液锂盐浓度偏大, 导致 $(m \times C) / (\rho \times \text{Cap})$ 参数较大, 锂离子二次电池的动力学性能以及循环寿命均很差。这是由于, 注入电解液过多, 化成后电池内部电解液的总质量也越大, 电池内部空余体积越小, 电池产气量越多, 进而电池内压增加越多, 电池循环使用过程中防爆阀或者外壳薄弱点更容易提前爆破, 导致电池更容易循环失效。同时化成后电池内部过多的电解液还会使电池产气量增加, 负极界面容易出现大量气泡黑斑, 进而也会恶化电池的循环性能以及动力学性能。锂盐浓度偏大, 高温下锂盐更容易分解放热, 也会加剧电池内部产热, 进而电池也容易出现循环失效, 且电解液粘度通常也较大, 锂离子穿梭阻力变大, 还会影响电池的动力学性能。

[0068] 实施例8-13使用的正极活性材料为LFP, 当锂离子二次电池满足关系式 $3.5 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 6.5$ 时, 锂离子二次电池同时兼顾良好的动力学性能及较长的循环寿命。在对比例3和对比例4中, 注入电解液过少或设计电解液锂盐浓度偏小, 导致 $(m \times C) / (\rho \times \text{Cap})$ 参数较小, 锂离子二次电池的动力学性能以及循环寿命均很差。这是由于, 注入电解液过少, 化成后电池内部电解液的总质量较小, 锂盐总量无法支撑长循环过程中的电解液消耗, 负极活性材料表面SEI膜的稳定性和致密性变差, 电池动力学性能下降, 且也会恶化电池的循环性能。锂盐浓度较小, 电池内部将没有足够的锂离子传递单元, 大倍率充电时, 负极电位快速下降, 进而负极表面容易长出锂枝晶, 消耗可逆活性锂; 此外, 锂盐浓度较小还会导致负极成膜不稳定, SEI膜易分解修复生成二次SEI膜, 这种二次SEI膜的分解在高温下会加剧, 且分解修复时产生大量热, 恶化负极界面, 使得锂离子二次电池的循环性能进一步变差。

[0069]

表1 实施例1-13和对比例1-4的参数及性能测试结果																
	正极极片			负极极片			电池额定		电解液				mCap	(m ² C)/(p×Cap)	性能测试结果	
	正极活性材料	正极膜片压实密度(g/cm ³)	正极膜片孔隙率	负极活性材料	涂布重量CW (g/cm ²)	负极膜片OI值 Vol	容量Cap (Ah)	注入电解液总质量(g)	化成后电解液总质量m(g)	电解液密度ρ (g/cm ³)	锂盐浓度C (mol/L)	循环圈数			动力学性能	
实施例1	NCM523	4	12%	石墨	0.011	25	50	112	105	1.1	0.8	2.1	1.52	1500	轻微析锂	
实施例2	NCM523	3.9	17%	石墨	0.01	14	75	175	164	1.13	0.9	2.2	1.74	2000	不析锂	
实施例3	NCM523	3.7	20%	石墨	0.095	18	66	175	165	1.14	0.97	2.5	2.13	2800	不析锂	
实施例4	NCM523	3.55	25%	石墨	0.086	16	108	300	287	1.15	1.14	2.7	2.63	3000	不析锂	
实施例5	NCM523	3.52	25%	石墨	0.008	11	43	135	130	1.17	1.16	3.0	2.99	2200	不析锂	
实施例6	NCM523	3.5	28%	石墨	0.009	7	125	450	431	1.25	1.2	3.5	3.31	1800	轻微析锂	
实施例7	NCM523	3.2	30%	石墨	0.007	13	200	740	710	1.22	1.2	3.6	3.49	1500	不析锂	
实施例8	LFP	2.5	31%	石墨	0.014	27	37	190	186	1.1	0.8	5.0	3.66	3500	不析锂	
实施例9	LFP	2.4	33%	石墨	0.012	20	43	250	246	1.13	0.9	5.7	4.55	5000	不析锂	
实施例10	LFP	2.35	35%	石墨	0.009	12	51	230	220	1.13	0.95	4.3	3.62	6800	不析锂	
实施例11	LFP	2.3	38%	石墨	0.007	18	68	320	310	1.17	1.16	4.6	4.52	4300	不析锂	
实施例12	LFP	2.25	40%	石墨	0.006	14	72	390	372	1.22	1.19	5.2	5.04	4000	不析锂	
实施例13	LFP	2.1	42%	石墨	0.004	5	102	630	605	1.23	1.2	5.9	5.78	3400	不析锂	
对比例1	NCM523	3.5	28%	石墨	0.009	7	125	500	481	1.25	1.2	3.9	3.70	400	严重析锂	
对比例2	NCM523	3.2	30%	石墨	0.007	13	200	740	710	1.35	1.4	3.6	3.68	700	中度析锂	
对比例3	LFP	2.35	35%	石墨	0.009	12	51	200	190	1.13	0.95	3.7	3.13	2000	中度析锂	
对比例4	LFP	2.5	31%	石墨	0.014	27	37	190	186	0.95	0.58	5.0	3.07	800	严重析锂	