



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112242551 B

(45) 授权公告日 2021.12.07

(21) 申请号 201910638890.1

H01M 4/36 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.16

H01M 4/48 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/587 (2010.01)

申请公布号 CN 112242551 A

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2021.01.19

H01M 10/058 (2010.01)

(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

(56) 对比文件

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号

CN 106207264 A, 2016.12.07

US 2018375158 A1, 2018.12.27

CN 109671999 A, 2019.04.23

(72) 发明人 官英杰 赵玉珍 温严 黄起森 刘欣

CN 106450481 A, 2017.02.22

CN 109524621 A, 2019.03.26

CN 109314269 A, 2019.02.05

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司 11258

US 2017170476 A1, 2017.06.15

CN 107251304 A, 2017.10.13

CN 109920987 A, 2019.06.21

代理人 段月欣

审查员 黄安然

(51) Int.Cl.

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

二次电池

(57) 摘要

本申请公开了一种二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液,所述二次电池的正极活性材料包括锂镍钴锰氧化物及锂镍钴铝氧化物中的一种或几种,负极活性材料包括硅氧化合物和石墨;将负极极片与锂金属片制备成扣式电池,以0.1C倍率恒流嵌锂至电压为0.005V,再以0.05C倍率恒流嵌锂至电压为0.005V,再以0.1C倍率恒流脱锂至电压为1.2V,负极膜片在0.005V至脱锂平台电压的电压区间的脱锂容量A与负极膜片在脱锂平台电压至1.2V的电压区间的脱锂容量B之间满足 $1 \leq A/B \leq 2$;且将二次电池放电至电压为2.5V时,负极极片相对于锂金属参比电极的电压U为 $0.5V \leq U \leq 0.7V$ 。本申请的二次电池能够同时兼顾较高的能量密度、首次库伦效率及较好的循环性能。

CN 112242551 B

1. 一种二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液,所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料正极膜片,所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述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,其特征在于,

所述正极活性材料包括层状锂镍钴锰氧化物及层状锂镍钴铝氧化物中的一种或几种;

所述负极活性材料包括硅氧化合物和石墨,所述硅氧化合物的化学式为 SiO_x , $0 < x < 2$;

将所述负极极片与锂金属片制备成扣式电池,以0.1C倍率恒流嵌锂至电压为0.005V,再以0.05C倍率恒流嵌锂至电压为0.005V,再以0.1C倍率恒流脱锂至电压为1.2V,将所述负极膜片在0.005V至1.2V电压区间的脱锂总能量与脱锂总容量的比值定义为脱锂平台电压,将所述负极膜片在0.005V至脱锂平台电压的电压区间的脱锂容量定义为A,将所述负极膜片在脱锂平台电压至1.2V的电压区间的脱锂容量定义为B,所述A与B之间满足: $1 \leq A/B \leq 2$;

且将所述二次电池放电至电压为2.5V时,所述负极极片相对于锂金属参比电极的电压U满足: $0.5V \leq U \leq 0.7V$ 。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述A与B之间满足: $1.1 \leq A/B \leq 1.6$ 。

3. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述A与B之间满足: $1.2 \leq A/B \leq 1.5$ 。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,将所述二次电池放电至电压为2.5V时,所述负极极片相对于锂金属参比电极的电压U为 $0.55V \leq U \leq 0.65V$ 。

5. 根据权利要求1至3任一项所述的二次电池,其特征在于,所述石墨选自人造石墨及天然石墨中的一种或几种。

6. 根据权利要求5所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性材料中所述硅氧化合物的质量百分含量 ω 为 $5\% \leq \omega \leq 40\%$ 。

7. 根据权利要求5所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性材料中所述硅氧化合物的质量百分含量 ω 为 $15\% \leq \omega \leq 35\%$ 。

8. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性材料的平均粒径 D_{v50a} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50a} \leq 20\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述硅氧化合物的平均粒径 D_{v50b} 为 $3\mu\text{m} \leq D_{v50b} \leq 12\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述石墨的平均粒径 D_{v50c} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50c} \leq 18\mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性材料的平均粒径 D_{v50a} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50a} \leq 20\mu\text{m}$;所述硅氧化合物的平均粒径 D_{v50b} 为 $3\mu\text{m} \leq D_{v50b} \leq 12\mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性材料的平均粒径 D_{v50a} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50a} \leq 20\mu\text{m}$;所述石墨的平均粒径 D_{v50c} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50c} \leq 18\mu\text{m}$ 。

13. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述硅氧化合物的平均粒径 D_{v50b} 为 $3\mu\text{m} \leq D_{v50b} \leq 12\mu\text{m}$;所述石墨的平均粒径 D_{v50c} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50c} \leq 18\mu\text{m}$ 。

14. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性材料的平均粒径 D_{v50a} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50a} \leq 20\mu\text{m}$;所述硅氧化合物的平均粒径 D_{v50b} 为 $3\mu\text{m} \leq D_{v50b} \leq 12\mu\text{m}$;所述石墨的平均粒径 D_{v50c} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50c} \leq 18\mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求8-14任一项所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性材料的平均

粒径 D_{v50_a} 为 $6\mu\text{m}\leq D_{v50_a}\leq 15\mu\text{m}$ 。

16. 根据权利要求8-14任一项所述的二次电池,其特征在于,所述硅氧化合物的平均粒径 D_{v50_b} 为 $4\mu\text{m}\leq D_{v50_b}\leq 10\mu\text{m}$ 。

17. 根据权利要求8-14任一项所述的二次电池,其特征在于,所述石墨的平均粒径 D_{v50_c} 为 $6\mu\text{m}\leq D_{v50_c}\leq 15\mu\text{m}$ 。

18. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,

所述锂镍钴锰氧化物选自式1所示的化合物及其表面包覆改性化合物中的一种或几种,



所述式1中, $0.8\leq a\leq 1.2, 0.5\leq b<1, 0<c<1, 0<d<1, 0\leq e\leq 0.1, 1\leq f\leq 2, 0\leq g\leq 1$,M1选自Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种,A选自N、F、S及Cl中的一种或几种;

和/或,

所述锂镍钴铝氧化物选自式2所示的化合物及其表面包覆改性化合物中的一种或几种,



所述式2中, $0.8\leq \alpha\leq 1.2, 0.5\leq \beta<1, 0<\gamma<1, 0<\delta<1, 0\leq \epsilon\leq 0.1, 1\leq \nu\leq 2, 0\leq \sigma\leq 1$,M2选自Zr、Mn、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种,X选自N、F、S及Cl中的一种或几种。

19. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述正极活性材料中的至少一部分为单颗粒形貌。

20. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述二次电池的容量过量系数为1.05~1.3。

21. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述二次电池的容量过量系数为1.1~1.2。

22. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述负极膜片的面密度 ρ 满足: $7\text{mg}/\text{cm}^2\leq \rho\leq 10\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

23. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述负极膜片的面密度 ρ 满足: $7\text{mg}/\text{cm}^2\leq \rho\leq 9\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

二次电池

技术领域

[0001] 本申请属于储能装置技术领域,尤其涉及一种二次电池。

背景技术

[0002] 随着环境保护问题日益受到重视,环境友好的二次电池逐渐被应用到消费类电子产品及电动汽车中。其中,电池的能量密度和循环寿命越来越受到终端消费者的重视。与传统的碳基材料相比,硅基材料具有极高的理论克容量,大约是碳基材料的十多倍,因此,硅基材料被广泛研究。

[0003] 然而,硅基材料在使用过程中膨胀问题严重,从而导致电池的循环性能恶化,这大大限制了硅基材料在商业化产品中的应用。

发明内容

[0004] 鉴于背景技术中存在的问题,本申请提供一种二次电池,其可同时兼顾较高的能量密度、首次库伦效率及较好的循环性能。

[0005] 本申请提供一种二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液,所述正极极片包括正极集流体以及设置在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;

[0006] 所述正极活性材料包括层状锂镍钴锰氧化物及层状锂镍钴铝氧化物中的一种或几种;

[0007] 所述负极活性材料包括硅氧化合物和石墨,所述硅氧化合物的化学式为 SiO_x , $0 < x < 2$;

[0008] 将所述负极极片与锂金属片制备成扣式电池,以0.1C倍率恒流嵌锂至电压为0.005V,再以0.05C倍率恒流嵌锂至电压为0.005V,再以0.1C倍率恒流脱锂至电压为1.2V,将负极膜片在0.005V至1.2V电压区间的脱锂总能量与脱锂总容量的比值定义为脱锂平台电压,将负极膜片在0.005V至脱锂平台电压的电压区间的脱锂容量定义为A,将负极膜片在脱锂平台电压至1.2V的电压区间的脱锂容量定义为B,A与B之间满足: $1 \leq A/B \leq 2$;

[0009] 且将二次电池放电至电压为2.5V时,负极极片相对于锂金属参比电极的电压U满足: $0.5V \leq U \leq 0.7V$ 。

[0010] 相对于现有技术,本申请至少具有以下有益效果:

[0011] 本申请提供的二次电池,正极活性材料包括层状锂镍钴锰氧化物及层状锂镍钴铝氧化物中的一种或几种,负极活性材料包括硅氧化合物和石墨,并且同时满足所述负极极片的A/B值及电池在放电至2.5V时,负极极片的电压U值在特定的范围内,可以使电池同时兼顾较高的能量密度、首次库伦效率及较好的循环寿命。

具体实施方式

[0012] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合具体实施例对本申请进行详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。

[0013] 为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0014] 在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或几种”中“几种”的含义是两个或两个以上。

[0015] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

[0016] 本申请提供一种二次电池，包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液。

[0017] 所述正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面上的正极膜片。例如正极集流体在自身厚度方向具有相对的两个表面，正极膜片设置于该两个表面中的任意一者或两者上。

[0018] 所述正极膜片包括正极活性材料，所述正极活性材料包括层状锂镍钴锰氧化物及层状锂镍钴铝氧化物中的一种或几种。

[0019] 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的负极膜片。例如负极集流体在自身厚度方向具有相对的两个表面，负极膜片设置于该两个表面中的任意一者或两者上。

[0020] 所述负极膜片包括负极活性材料，所述负极活性材料包括硅氧化合物和石墨，所述硅氧化合物的化学式为 SiO_x ， $0 < x < 2$ 。

[0021] 将所述负极极片与锂金属片制备成扣式电池，以0.1C倍率恒流嵌锂至电压为0.005V，再以0.05C倍率恒流嵌锂至电压为0.005V，再以0.1C倍率恒流脱锂至电压为1.2V，将所述负极膜片在0.005V至1.2V电压区间的脱锂总能量与脱锂总容量的比值定义为脱锂平台电压，将所述负极膜片在0.005V至脱锂平台电压的电压区间的脱锂容量定义为A，将所述负极膜片在脱锂平台电压至1.2V的电压区间的脱锂容量定义为B，所述A与B之间满足： $1 \leq A/B \leq 2$ ；

[0022] 且将所述二次电池放电至电压为2.5V时，所述负极极片相对于锂金属参比电极的电压U满足： $0.5V \leq U \leq 0.7V$ 。

[0023] 需要说明的是，上述扣式电池制备过程可参考国家标准或行业规范。例如可将负极活性材料与行业内惯用的粘结剂和导电剂制备成上述包含负极膜片的电极，然后以锂金属小圆片为对电极，加入行业内惯用的电解液制备成扣式电池。

[0024] 作为具体的示例，扣式电池可以按如下步骤制备：

[0025] 将所选用的负极活性材料与导电剂、粘结剂按一定质量比分散于溶剂(例如水)中制成负极浆料,之后涂布在铜箔上,烘干除去溶剂、裁片、压制后制成包含上述负极膜片的圆形电极片,之后以锂金属小圆片为对电极,并加入电解液,在手套箱中组装成扣式电池。所述电解液可以是将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照体积比为1:1:1混合均匀得到有机溶剂,将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于有机溶剂中,之后加入氟代碳酸乙烯酯(FEC),混合均匀后获得电解液,其中 LiPF_6 的浓度为 1mol/L ,FEC在电解液中的质量百分含量为6%。

[0026] 将二次电池放电至电压为 2.5V 时,负极极片的电压 U 可以采用本领域已知的方法进行测试。例如通过以下测试方法测得:在制作二次电池时,内嵌一个锂金属参比电极,即制成三电极结构的二次电池,负极极片与参比电极的电压差即为负极极片的电压 U 。

[0027] 作为内嵌锂金属参比电极的一个具体示例为:在二次电池制备过程中,在正极极片与负极极片之间放置一根直径为 $300\mu\text{m}$ (本领域技术人员可以根据实际需求进行调整该直径)、且表面均匀镀有金属锂的铜丝(或者未镀有金属锂的铜丝,则在组装成二次电池后,连接正极与铜丝电极,进行充电,将正极中的活性锂离子沉积到铜丝表面;类似的,连接负极与铜丝,进行放电,同样可以将负极中的活性锂离子沉积到铜丝表面,使铜丝表面均匀镀上一层锂金属),同时,分别在正极极片与铜丝之间、负极极片与铜丝之间各放置一层隔离膜以防止正极极片或者负极极片与表面镀有金属锂的铜丝发生短路。

[0028] 在本申请的二次电池中,所述正极活性材料包括层状锂镍钴锰氧化物及层状锂镍钴铝氧化物中的一种或几种,所述负极活性材料包括硅氧化合物和石墨,有利于使二次电池具有较高的能量密度。

[0029] 经本申请发明人的锐意研究发现,将所述负极极片与锂金属片制备成扣式电池,以 0.1C 倍率恒流嵌锂至电压为 0.005V ,再以 0.05C 倍率恒流嵌锂至电压为 0.005V ,再以 0.1C 倍率恒流脱锂至电压为 1.2V ,将所述负极膜片在 0.005V 至 1.2V 电压区间的脱锂总能量与脱锂总容量的比值定义为脱锂平台电压,将所述负极膜片在 0.005V 至脱锂平台电压的电压区间的脱锂容量定义为 A ,将所述负极膜片在脱锂平台电压至 1.2V 的电压区间的脱锂容量定义为 B ,所述 A 与 B 之间满足: $1 \leq A/B \leq 2$;且将所述二次电池放电至电压为 2.5V 时,所述负极极片相对于锂金属参比电极的电压 U 满足: $0.5\text{V} \leq U \leq 0.7\text{V}$,当电池同时满足上述2个条件时,能够有效提升负极膜片中可存储的活性锂离子的数量,而且有利于保持硅氧化合物表面SEI(solid electrolyte interface,固体电解质界面)膜的稳定性及负极膜片中导电网络的稳定性,同时能够保证正极活性材料的容量得到充分利用,从而大幅度提升了二次电池的能量密度、首次库伦效率和循环性能。

[0030] 在本申请的二次电池中,所述负极膜片在 0.005V 至脱锂平台电压的电压区间的脱锂容量 A 与脱锂平台电压至 1.2V 的电压区间的脱锂容量 B 之比 A/B 的上限可选自 2 、 1.95 、 1.9 、 1.85 、 1.8 、 1.75 、 1.7 、 1.65 、 1.6 、 1.55 、 1.5 、 1.45 、 1.4 、 1.35 中的任意一个数值;所述负极膜片在 0.005V 至脱锂平台电压的电压区间的脱锂容量 A 与脱锂平台电压至 1.2V 的电压区间的脱锂容量 B 之比 A/B 的下限可选自 1 、 1.1 、 1.15 、 1.2 、 1.25 、 1.28 、 1.3 中的任意一个数值;即 A/B 的范围可以是由前述任意两个上、下限数值组合形成。

[0031] 优选地, A 与 B 之间满足 $1.1 \leq A/B \leq 1.6$;更优选地, $1.2 \leq A/B \leq 1.5$ 。 A/B 的值在该范围内,能够更好地使电池兼具较高的能量密度、首次库伦效率及较好的循环性能。

[0032] 在本申请的二次电池中,可以通过调整硅氧化合物在负极活性材料中的质量占比、粘结剂的种类及含量、导电剂的种类及含量等,以使得A/B在前文所述的范围内。

[0033] 在本申请的二次电池中,硅氧化合物 SiO_x 中 $0 < x < 2$,优选为 $0.6 \leq x \leq 1.5$,更进一步地, $0.9 \leq x \leq 1.2$ 。

[0034] 硅氧化合物满足 x 小于2,优选为1.5以下,更优选为1.2以下,能够使硅氧化合物具有较高的容量性能及较高的首次库伦效率;硅氧化合物满足 x 大于0,优选为0.6以上,更优选为0.9以上,能够提高硅氧化合物的容量发挥和循环寿命。

[0035] 在本申请的二次电池中,优选地,所述硅氧化合物在16MPa压力下的粉体体积电阻率优选为 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0036] 在本申请的二次电池中,优选地,所述负极活性材料的平均粒径(即硅氧化合物与石墨混合后的平均粒径) D_{v50_a} 为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50_a} \leq 20\mu\text{m}$,更优选为 $6\mu\text{m} \leq D_{v50_a} \leq 15\mu\text{m}$ 。

[0037] 在本申请的二次电池中,优选地,所述硅氧化合物的平均粒径 D_{v50_b} 为 $3\mu\text{m} \leq D_{v50_b} \leq 12\mu\text{m}$,更优选为 $4\mu\text{m} \leq D_{v50_b} \leq 10\mu\text{m}$ 。

[0038] 硅氧化合物的平均粒径 D_{v50_b} 优选为 $3\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $4\mu\text{m}$ 以上,能够减少活性锂离子在负极的成膜消耗,以及减少电解液在负极的副反应,从而提高电池的循环性能;还能够减少负极膜片中粘结剂的添加量,这有利于提高电池的能量密度。

[0039] 硅氧化合物的平均粒径 D_{v50_b} 优选为 $12\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,能够提高硅氧化合物中锂离子和电子的迁移速率,还有利于防止硅氧化合物在充放电过程中发生破裂,提高硅氧化合物的循环寿命,进而提高电池的循环性能。

[0040] 在本申请的二次电池中,优选地,所述石墨的平均粒径 D_{v50_c} 优选为 $5\mu\text{m} \leq D_{v50_c} \leq 18\mu\text{m}$,更优选为 $6\mu\text{m} \leq D_{v50_c} \leq 15\mu\text{m}$ 。

[0041] 石墨的平均粒径 D_{v50_c} 优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $6\mu\text{m}$ 以上,能够减少活性锂离子在负极的成膜消耗,以及减少电解液在负极的副反应,从而提高电池的循环性能;还能够减少负极极片中粘结剂的添加量,这有利于提高电池的能量密度。

[0042] 石墨的平均粒径 D_{v50_c} 优选为 $18\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,能够提高石墨中锂离子和电子的迁移速率,从而提高电池的循环性能。

[0043] 负极活性材料的平均粒径 D_{v50_a} 、硅氧化合物的平均粒径 D_{v50_b} 及石墨的平均粒径 D_{v50_c} 均为本领域公知的含义,可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以用激光粒度分析仪方便地测定,如英国马尔文仪器有限公司的Mastersizer3000型激光粒度分析仪。

[0044] 在本申请的二次电池中,所述石墨可以是天然石墨及人造石墨中的一种或几种。

[0045] 在本申请的二次电池中,优选地,所述负极活性材料在所述负极膜片中的质量占比为 $90\% \sim 98\%$,更优选为 $92\% \sim 96\%$ 。

[0046] 在本申请的二次电池中,优选地,所述硅氧化合物在所述负极活性材料中的质量占比 ω 为 $5\% \leq \omega \leq 40\%$,更优选为 $15\% \leq \omega \leq 35\%$ 。负极活性材料中硅氧化合物的质量百分含量 ω 在上述范围内,能够优化A/B值,还能够进一步改善电池的能量密度及循环性能。

[0047] 在本申请的二次电池中,所述负极膜片中还可选地含有可用于二次电池负极的其他负极活性材料。作为示例,其他负极活性材料可以是单质硅、硅碳复合物、硅合金、中间相微碳球(MCMB)、硬碳及软碳中的一种或几种。

[0048] 在本申请的二次电池中,所述负极膜片中还可选地含有粘结剂和导电剂。

[0049] 所述负极膜片中的粘结剂可以选自本领域公知的能够用于二次电池的粘结剂。优选地,所述粘结剂包括丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸类化合物及其改性化合物、聚丙烯酸盐类化合物及其改性化合物中的一种或几种。

[0050] 优选地,所述粘结剂在负极膜片中的质量占比为1%~9%,更优选为3%~7%。

[0051] 所述负极膜片中的导电剂可以选自本领域公知的能够用于二次电池的导电剂。优选地,所述导电剂包括导电炭黑(Super P,简称为SP)及碳纳米管(Carbon Nanotube,简称为CNT)中的一种或几种。更优选地,所述导电剂同时包括SP与CNT。

[0052] 优选地,所述导电剂在负极膜片中的质量占比为1%~5%,更优选为1%~3%。

[0053] 在本申请的二次电池中,将所述二次电池放电至电压为2.5V时,所述负极极片相对于锂金属参比电极的电压U的上限可以选自0.7、0.68、0.65、0.64、0.63、0.62、0.61、0.6中的任意一个数值;所述负极极片相对于锂金属参比电极的电压U的下限可以选自0.5、0.51、0.52、0.53、0.54、0.55、0.56、0.57、0.58、0.59中的任意一个数值;即所述电压U的范围可以是由前述任意两个上下限数值组合形成。

[0054] 优选地,将所述二次电池放电至电压为2.5V时,所述负极极片相对于锂金属参比电极的电压U为 $0.55V \leq U \leq 0.65V$ 。电压U的值在该范围内,能够更好地使电池兼具较高的能量密度、首次库伦效率及较好的循环性能。

[0055] 在本申请的二次电池中,可以采用对负极膜片进行预补锂、采用预嵌锂的硅氧化物、及调整电池的容量过量系数(即CB值)中的一种或几种方式,来控制上述电压U在本申请所给的范围内。其中,电池的容量过量系数为相同面积的负极膜片容量与正极膜片容量之比。

[0056] 在本申请的二次电池中,对负极膜片的预补锂工艺可以采用本领域已知的工艺。例如,可以采用锂粉、锂片及锂锭中的一种或多种在负极膜片上进行预补锂;也可以直接采用预补锂的硅氧化物。

[0057] 在本申请的二次电池中,二次电池的容量过量系数优选为1.05~1.3,更优选为1.1~1.2。二次电池的容量过量系数在上述范围内,在优化电压U的同时,还有利于电池容量发挥,提高电池的能量密度,并有利于防止负极膜片在循环过程中析锂。

[0058] 在本申请的二次电池中,进一步地,所述负极膜片的面密度 ρ 满足 $7\text{mg}/\text{cm}^2 \leq \rho \leq 10\text{mg}/\text{cm}^2$,优选为 $7\text{mg}/\text{cm}^2 \leq \rho \leq 9\text{mg}/\text{cm}^2$ 。所述负极膜片的面密度在所述范围内时,所述二次电池可同时兼顾较高的能量密度和较好的动力学性能。需要说明的是,此处所述的面密度 ρ 是指集流体上任意一面的负极膜片的面密度。

[0059] 在本申请的二次电池中,所述负极集流体可采用具有良好导电性及机械强度的材质,例如铜箔,但并不限于此。

[0060] 在本申请的二次电池中,优选地,所述层状锂镍钴锰氧化物可选自式1所示的化合物及其表面包覆改性化合物中的一种或几种:

[0061] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}^1_e\text{O}_f\text{A}_g$ 式1

[0062] 式1中, $0.8 \leq a \leq 1.2, 0.5 \leq b < 1, 0 < c < 1, 0 < d < 1, 0 \leq e \leq 0.1, 1 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 1$;

[0063] M^1 为阳离子掺杂元素, M^1 可选自Zr、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种;

[0064] A为阴离子掺杂元素,A可选自N、F、S及Cl中的一种或几种。

[0065] 在本申请的二次电池中,优选地,所述层状锂镍钴铝氧化物可选自式2所示的化合物及其表面包覆改性化合物中的一种或几种:

[0066] $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{M}^2_\epsilon\text{O}_\nu\text{X}_\sigma$ 式2

[0067] 式2中, $0.8 \leq \alpha \leq 1.2$, $0.5 \leq \beta < 1$, $0 < \gamma < 1$, $0 < \delta < 1$, $0 \leq \epsilon \leq 0.1$, $1 \leq \nu \leq 2$, $0 \leq \sigma \leq 1$;

[0068] M^2 为阳离子掺杂元素, M^2 可选自Zr、Mn、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种;

[0069] X为阴离子掺杂元素,X可选自N、F、S及Cl中的一种或几种。

[0070] 上述表面包覆改性化合物可以在材料颗粒的至少一部分表面设置有包覆层,所述包覆层可以是碳层、氧化物层、无机盐层或导电高分子层。通过表面包覆改性能够进一步改善电池的循环性能。

[0071] 优选地,碳层可以包括石墨、石墨烯、中间相微碳球(MCMB)、烃类化合物热解碳、硬碳及软碳中的一种或多种。

[0072] 优选地,氧化物层可以包括Al的氧化物、Ti的氧化物、Mn的氧化物、Zr的氧化物、Mg的氧化物、Zn的氧化物、Ba的氧化物、Mo的氧化物及B的氧化物中的一种或几种。

[0073] 优选地,无机盐层可以包括 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 及 LiAlO_2 中的一种或几种。

[0074] 优选地,导电高分子层可以包括聚吡咯(PPy)、聚3,4-亚乙二氧基噻吩(PEDOT)及聚酰胺(PI)中的一种或几种。

[0075] 在本申请的二次电池中,所述正极活性材料还可选地含有可用于二次电池正极的其他正极活性材料。作为示例,其他正极活性材料例如是锂锰氧化物、磷酸铁锂、磷酸锰锂及磷酸锰铁锂中的一种或几种。

[0076] 在本申请的二次电池中,优选地,所述正极活性材料中的至少一部分为单颗粒形貌(即非团聚颗粒形貌)。单颗粒形貌的正极活性材料可以提高正极极片整体的压实密度和延展性,同时降低正极活性材料与电解液之间的接触面积,减少界面副反应的发生,降低产气量,可进一步改善锂离子电池的循环性能。

[0077] 在本申请的二次电池中,所述正极膜片中还可选地包括粘结剂和导电剂,对粘结剂、导电剂的种类不做具体限制,本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。

[0078] 优选地,所述正极膜片中的粘结剂可以是聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素钠(CMC)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的一种或几种;所述正极膜片中的导电剂可以是石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

[0079] 在本申请的二次电池中,所述正极集流体可采用具有良好导电性及机械强度的材质,例如铝箔,但并不限于此。

[0080] 在本申请的二次电池中,所述电解液包含有机溶剂及分散于有机溶剂中的锂盐。其中有机溶剂和锂盐的具体种类及组成均不受到具体的限制,可以根据实际需求进行选择。

[0081] 优选地,所述有机溶剂可以是碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸丁烯酯(BC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙

酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)、1,4-丁内酯(GBL)、环丁砜(SF)、二甲砜(MSM)、甲乙砜(EMS)及二乙砜(ESE)中的一种或几种。

[0082] 优选地,所述锂盐可以选自 LiPF_6 (六氟磷酸锂)、 LiBF_4 (四氟硼酸锂)、 LiTFSI (双三氟甲磺酰亚胺锂)及 LiTFS (三氟甲磺酸锂)中的一种或几种。

[0083] 在本申请的二次电池中,所述电解液中还可选地包括添加剂,其中对添加剂的种类没有具体的限制,可根据需求进行选择。

[0084] 在本申请的二次电池中,所述隔离膜设置在正极极片和负极极片之间起到隔离的作用。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制,可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜,例如玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或多种。隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜。隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料可以相同,也可以不同。

[0085] 可以按照本领域常规方法制备本申请的二次电池,例如,将负极活性材料及可选的导电剂和粘结剂分散于溶剂(例如水)中,形成均匀的负极浆料,将负极浆料涂覆在负极集流体上,经烘干、冷压等工序后,得到负极极片;将正极活性材料及可选的导电剂和粘结剂分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮,简称为NMP)中,形成均匀的正极浆料,将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、冷压等工序后,得到正极极片;将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序卷绕(或叠片),使隔离膜处于正极极片与负极极片之间起到隔离的作用,得到电芯,将电芯置于外包装中,注入电解液,得到二次电池。

[0086] 实施例

[0087] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计,而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得,并且可直接使用而无需进一步处理,以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0088] 实施例1

[0089] 1) 正极极片的制备

[0090] 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)、导电剂SP、粘结剂PVDF按95:1.5:3.5的重量比在适量的NMP中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料;将正极浆料涂覆于正极集流体铝箔上,经干燥、冷压后,得到正极极片。

[0091] 2) 负极极片的制备

[0092] 将表1所示的负极活性材料、导电剂SP和CNT、粘结剂聚丙烯酸钠(PAAS)按一定重量比(详见表1)在适量的去离子水中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料;将负极浆料涂覆于负极集流体铜箔上,经干燥、冷压后,得到负极极片。同时,通过极片预补锂的方式调整电压U的值。

[0093] 3) 隔离膜采用聚乙烯(PE)薄膜。

[0094] 4) 电解液的制备

[0095] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照体积比为EC:EMC:DEC=1:1:1进行混合,得到有机溶剂,将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于有机溶剂中,之后加

入氟代碳酸乙烯酯 (FEC), 混合均匀后获得电解液, 其中 LiPF_6 的浓度为 1mol/L , FEC 在电解液中的质量百分含量为 6%。

[0096] 5) 将上述正极极片、隔离膜、锂金属参比电极、隔离膜、负极极片按顺序叠好, 经卷绕后得到电芯, 将电芯装入外包装中, 加入上述电解液并封口, 得到二次电池。

[0097] 其中, 上述负极极片满足: 将上述负极极片与电解液 (同上述步骤 4) 制备的电解液)、锂金属对电极组成扣式电池, 对扣式电池以 0.1C 倍率恒流嵌锂至电压为 0.005V , 再以 0.05C 倍率恒流嵌锂至电压为 0.005V , 再以 0.1C 倍率恒流脱锂至电压为 1.2V , 其中负极膜片在 0.005V 至脱锂平台电压的电压区间的脱锂容量为 A, 负极膜片在脱锂平台电压至 1.2V 的电压区间的脱锂容量为 B。

[0098] 实施例 1 的电池同时满足①和②:

[0099] ① $A/B=1.0$;

[0100] ② 将电池放电至电压为 2.5V 时, 所述负极极片相对于锂金属参比电极的电压 $U=0.6\text{V}$ 。

[0101] 实施例 2~23 和对比例 1~4 与实施例 1 的制备方法相似, 不同的产品参数详见表 1。

[0102] 二次电池的首次库伦效率及循环性能测试

[0103] 在 25°C 、常压环境下, 将实施例 1~23 及对比例 1~4 的二次电池以 0.1C 倍率恒流充电至 4.25V , 之后恒压充电至电流为 0.05C , 之后静置 5min , 记录此时的充电容量, 即为首次充电容量; 再以 0.1C 倍率恒流放电至 2.5V , 再静置 5min , 此为一个循环充放电过程, 记录此时的放电容量, 即为首次放电容量。将二次电池按照上述方法进行 300 次循环充放电测试, 记录每次的放电容量。

[0104] 电池的重量能量密度 (Wh/kg) = 首次放电能量 / 电池重量

[0105] 电池的首次库伦效率 (%) = 首次放电容量 / 首次充电容量 $\times 100\%$

[0106] 电池的容量保持率 (%) = 第 300 次的放电容量 / 首次放电容量 $\times 100\%$

[0107] 测试结果示于表 2 中。

[0108] 表 1

[0109]

编号	正极极片		负极极片					A/B	U (V)	CB 值
	正极活性材料	负极活性材料	ω (%)	各物质在负极膜片占比						
				负极活性材料 (%)	PAAS (%)	SP (%)	CNT (%)			
1	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	40	90	7	2	1	1.0	0.6	1.14
2	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	35	90.65	6.5	1.9	0.95	1.1	0.6	1.14
3	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	30	91.3	6	1.8	0.9	1.2	0.6	1.14
4	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.14
5	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	20	92.6	5	1.6	0.8	1.4	0.6	1.14
6	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	15	93.25	4.5	1.5	0.75	1.5	0.6	1.14
7	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	10	93.9	4	1.4	0.7	1.6	0.6	1.14
8	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	7	94.55	3.5	1.3	0.65	1.8	0.6	1.14
9	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	5	95.2	3	1.2	0.6	2.0	0.6	1.14
10	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.7	1.14
11	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.65	1.14
12	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.55	1.14
13	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.5	1.14
14	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.05
15	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.1
16	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.13
17	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.15
18	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.18
19	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.2
20	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.25
21	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.3
22	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.4
23	LiNi _{0.85} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.6	1.14

实施例

[0110]

1	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	90	7	2	1	2.1	0.6	1.14
2	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	95.5	3	1	0.5	0.9	0.6	1.14
3	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.75	1.14
4	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	SiO+人造石墨	25	91.95	5.5	1.7	0.85	1.3	0.45	1.14

对比例

[0111] 表1中 ω 是硅氧化合物 (即SiO) 在负极活性材料中的质量百分含量。

[0112] 表2

编号	电池重量能量密度 (Wh/kg)	首次库伦效率 (%)	循环 300 次后的容量保持率 (%)
实施例 1	309	89.1	88.9
实施例 2	306	89.4	94.5
实施例 3	303	90.4	95.1
实施例 4	302	90.5	95.6
实施例 5	297	90.1	95.7
实施例 6	293	89.7	95.9
实施例 7	288	89.3	94.8
实施例 8	282	89.5	90.4
实施例 9	279	89.0	89.1
实施例 10	300	87.2	93
实施例 11	301	88.0	94.8
实施例 12	297	90.7	95.8
[0113] 实施例 13	293	90.9	95.9
实施例 14	304	89.8	92.2
实施例 15	302	89.4	95.4
实施例 16	301	89.5	95.7
实施例 17	300	90.2	95.9
实施例 18	298	90.0	96
实施例 19	297	89.5	96.3
实施例 20	291	89.5	96.5
实施例 21	285	89.3	96.9
实施例 22	280	89.0	97.1
实施例 23	305	89.5	92.7
对比例 1	288	89.4	85
对比例 2	279	89.5	86.3
对比例 3	282	86.7	84.4
对比例 4	283	90.9	82.7

[0114] 由表2的测试结果可以看出,二次电池的正极活性材料包括层状锂镍钴锰氧化物及层状锂镍钴铝氧化物中的一种或几种,负极活性材料包括硅氧化合物和石墨,能够使电池具有较高的能量密度;通过使二次电池同时满足负极膜片的A/B值及负极极片的电压U值在特定的范围内,电池的循环容量保持率得到明显提高,有效改善了电池的循环性能,特别地,还能进一步提高电池的能量密度。

[0115] 以上所述,仅为本申请的具体实施方式,但本申请的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内,可轻易想到各种等效的修改或替换,这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此,本申请的保护范围应以权利要求要求的保护范围为准。