(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114824259 A
(43)申请公布日 2022.07.29

(21)申请号 202110112054.7

(22)申请日 2021.01.27

(71)申请人 郑州宇通集团有限公司
地址 450001 河南省郑州市高新技术开发区长椿路8号
申请人 郑州宇通客车股份有限公司

(72)发明人 姬迎亮 崔忠慧 周时国 刘加亮 李帅鹏

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司 41119
专利代理师 胡云飞 李宁

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/131(2010.01)
H01M 4/1391(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/42(2006.01)
H01M 10/613(2014.01)
H01M 10/654(2014.01)
H01M 10/658(2014.01)

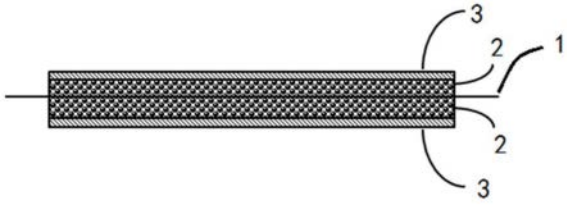
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池复合正极片及其制备方法、锂离子电池

(57)摘要

本发明涉及一种锂离子电池复合正极片及其制备方法、锂离子电池，属于锂离子电池技术领域。该锂离子电池复合正极片，包括集流体和在远离集流体方向上依次设置的正极活性物质层和功能材料层；正极活性物质层由正极材料和热塑性聚合物组成；功能材料层由无机固体颗粒、粘结剂和导电剂组成；无机固体颗粒为快离子导体和/或氧化物。该复合极片的功能材料层具有一定导电性，在异物或枝晶刚刺穿隔膜接触到功能材料层时先产生小电流又不至于立即进入热失控状态，使电源管理系统发出警报，而热塑性聚合物在后续升温时吸收热量阻隔正极活性材料颗粒之间的热传导，延迟正极材料的释氧，延缓电池进入热失控，给应对电池热失控提供充足时间。



CN 114824259 A

1.一种锂离子电池复合正极片,其特征在于:包括集流体和在远离集流体方向上依次设置的正极活性物质层和功能材料层;

所述正极活性物质层由正极材料和热塑性聚合物组成,所述热塑性聚合物占正极活性物质层的质量分数为5%-15%,所述正极材料包括正极活性材料、导电剂和粘结剂;

所述功能材料层由无机固体颗粒、粘结剂和导电剂组成,所述导电剂占所述功能材料层的质量百分比为0.5%-1%;所述无机固体颗粒为快离子导体、氧化物、勃姆石中的一种或任意组合;所述氧化物为氧化铝、氧化镁中的一种或任意组合。

2.根据权利要求1所述的锂离子电池复合正极片,其特征在于:所述热塑性聚合物为聚苯硫醚、聚四氟乙烯、聚苯并咪唑、聚醚醚酮、聚苯醚、聚酰亚胺、芳纶中的一种或任意组合。

3.根据权利要求1或2所述的锂离子电池复合正极片,其特征在于:所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度为80℃～300℃。

4.根据权利要求1或2中任意一项所述的锂离子电池复合正极片,其特征在于:所述正极活性物质层中的热塑性聚合物呈颗粒状,平均粒径为0.1μm-10μm。

5.根据权利要求1或2所述的锂离子电池复合正极片,其特征在于:所述无机固体颗粒的平均粒径为0.1μm-5μm。

6.根据权利要求1或2中任意一项所述的锂离子电池复合正极片,其特征在于:所述快离子导体为锆酸锂镧、钛酸锂镧、磷酸钛铝锂、磷酸锗铝锂、偏铝酸锂、钽掺杂锂镧锆氧、铌掺杂锂镧锆氧、锂锗磷硫、Li_2S-P_2S_5基硫化物中的一种或任意组合。

7.根据权利要求1或2中任意一项所述的锂离子电池复合正极片,其特征在于:所述功能材料层中,无机固体颗粒占功能材料层质量的96%-98%,粘结剂占功能材料层质量的1%-3.5%。

8.根据权利要求1或2中任意一项所述的锂离子电池复合正极片,其特征在于:所述正极材料由正极活性材料、粘结剂和导电剂组成;所述正极活性物质层中,正极活性材料占正极活性物质层质量的80%-90%,导电剂占正极活性物质层质量的1.5%-5%,粘结剂占正极活性物质层质量的1%-2%。

9.一种如权利要求1-8中任意一项所述的锂离子电池复合正极片的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1)将由正极材料、热塑性聚合物和溶剂组成的正极活性浆料涂覆在集流体上,干燥后集流体上形成涂层;

2)然后将由无机固体颗粒、导电剂、粘结剂和溶剂组成的功能浆料涂覆在所述涂层上,干燥后进行烘烤、辊压,即得。

10.一种采用如权利要求1-8中任意一项所述的锂离子电池复合正极片的锂离子电池。

一种锂离子电池复合正极片及其制备方法、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池复合正极片及其制备方法、锂离子电池，属于锂离子电池技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、输出电压高、无记忆效应、可循环利用、对环境友好等优点而被广泛应用。目前商业化的锂离子电池普遍采用高度易燃、易爆、易挥发的有机电解液成分，存在极高的安全隐患。锂离子电池的安全隐患中，最主要就是内短路，一旦发生内短路，电能通过内短路点快速释放，产生大量的焦耳热、电化学反应热和化学反应热，短路产生的热足够大时会导致电池隔膜收缩熔化，隔膜的熔化进一步加大短路面积降低短路点的阻抗，从而进入一个正反馈循环，产生热失控。尤其是三元正极材料在200℃以上会发生分解释放出氧气，这些氧气的释放会加速电池热失控，甚至产生爆炸，严重影响了锂离子电池使用的安全性。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种锂离子电池复合正极片，能够延缓热失控提高锂离子电池的安全性。

[0004] 本发明还提供了一种上述锂离子电池复合正极片的制备方法以及一种采用上述锂离子电池复合正极片的锂离子电池。

[0005] 为了实现以上目的，本发明的锂离子电池复合正极片所采用的技术方案是：

[0006] 一种锂离子电池复合正极片，包括集流体和在远离集流体方向上依次设置的正极活性物质层和功能材料层；所述正极活性物质层由正极材料和热塑性聚合物组成，所述热塑性聚合物占正极活性物质层的质量分数为5%-15%，所述正极材料包括正极活性材料、导电剂和粘结剂；所述功能材料层由无机固体颗粒、粘结剂和导电剂组成，所述导电剂占所述功能材料层的质量百分比为0.5%-1%；所述无机固体颗粒为快离子导体、氧化物、勃姆石中的一种或任意组合；所述氧化物为氧化铝、氧化镁中的一种或任意组合。

[0007] 本发明的锂离子电池复合正极片的功能材料层中添加的导电剂使得功能材料层具有一定导电性，在异物或锂枝晶刚刺穿隔膜时首先接触到功能材料层，此时在电池内部产生微短路，由于电流较小而又不至于立即进入热失控状态，可以使电源管理系统检测到自放电率增加而发出警报，但产生小电流到进入热失控状态的时长较短，电池内部温度仍会较快升高，但随着电池内部温度的持续升高，热塑性聚合物吸收热量，阻隔正极活性材料颗粒之间的热传导，发挥隔热作用延迟正极材料的释氧，进一步延缓电池进入热失控并提高极片热稳定性，给应对电池热失控提供充足的时间。此外，功能材料层具有较高的耐热性，不仅可以进一步提高极片的耐热稳定性，并且在电芯内隔膜收缩后，还可以替代正极片与负极片直接接触，通过减小短路电流来减少电芯短路热量的释放，进一步缓解电芯热失控。

[0008] 本发明的锂离子电池复合正极片的功能材料层中的快离子导体具有较高的离子电导率，有助于改善功能材料层的离子电导率，弱化功能材料层对锂离子传输性能影响。氧化物具有较高的热稳定性，可以提高功能材料层热热稳定性。所述氧化物优选为氧化铝。

[0009] 进一步的，所述无机固体颗粒为所述快离子导体、氧化铝或所述快离子导体和氧化铝的组合。

[0010] 进一步的，所述正极活性物质层中的热塑性聚合物呈颗粒状，平均粒径为0.1μm-10μm，进一步优选为1μm-5μm。

[0011] 更进一步的，所述热塑性聚合物为聚苯硫醚、聚四氟乙烯、聚苯并咪唑、聚醚醚酮、聚苯醚、聚酰亚胺、芳纶中的一种或任意组合。更进一步的，所述热塑性聚合物选自聚四氟乙烯、聚苯硫醚中一种或任意组合。

[0012] 优选的，所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度为80℃-300℃。更进一步的，所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度为90℃-280℃。需要说明的是，本发明中的玻璃化转变温度为差示扫描量热(DSC)法测得的玻璃化转变温度。进一步的，所述无机固体颗粒的平均粒径为0.1μm-5μm。更进一步的，所述无机固体颗粒的平均粒径为0.2-1μm。

[0013] 为在提高电池安全性的同时，避免功能材料层面电阻过大影响电池使用，进一步的，所述的功能材料层面电阻为正极活性物质层的1-5倍。更进一步的，所述的功能材料层面电阻为正极活性物质层的1.5-2倍。

[0014] 进一步的，所述功能材料层的厚度为5μm-30μm。更进一步的，所述功能材料层的厚度为10μm-20μm。所述正极活性物质层厚度为100-300μm，优选为150-230μm，更进一步优选为150-210μm。

[0015] 进一步的，所述快离子导体为锂镧锆氧(LLZO)、钛酸锂镧(LLTO)、磷酸钛铝锂(LATP)、磷酸锗铝锂(LAGP)、偏铝酸锂(LAO，即$LiAlO_2$)、钽掺杂锂镧锆氧(LLZTO)、铌掺杂锂镧锆氧(LLZNO)、锂锗磷硫(LGPS)、Li_2S-P_2S_5基硫化物(LPS)中的一种或任意组合。进一步的，所述锂镧锆氧为$Li_7La_3Zr_2O_{12}$。所述钛酸锂镧为$LixLa_{2/3-x}TiO_3$，其中0<x<2/3。所述磷酸钛铝锂为$Li_{1+x}AlxTi_{2-x}(PO_4)_3$，其中0<x<2。所述磷酸锗铝锂为$Li_{1+x}AlxGe_{2-x}(PO_4)_3$，其中0<x<2。所述钽掺杂锂镧锆氧为$Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$，其中0<x<2。所述铌掺杂锂镧锆氧为$Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$，其中0<x<2。所述锂锗磷硫类为$Li_{7+x}Ge_xP_{3-x}S_{11}$，其中0<x<3。所述$Li_2S$-$P_2S_5$基硫化物为$xLi_2S\cdot(100-x)P_2S_5$，其中0<x<100。更进一步的，所述无机固体颗粒为磷酸钛铝锂、氧化铝中的一种或任意组合。

[0016] 进一步的，所述功能材料层中，无机固体颗粒占功能材料层质量的96%-98%，粘结剂占功能材料层质量的1%-3.5%。

[0017] 优选的，所述正极材料由正极活性材料、粘结剂和导电剂组成。进一步优选的，所述正极活性物质层中，正极活性材料占正极活性物质层质量的80%-90%，导电剂占正极活性物质层质量的1.5%-5%，粘结剂占正极活性物质层质量的1%-2%。更进一步的，所述正极活性物质层中，导电剂占正极活性物质层质量的2%-3%。

[0018] 所述正极活性物质层可以采用常用的正极活性材料，进一步的，所述正极活性材料为钴酸锂($LiCoO_2$)、镍酸锂($LiNiO_2$)、锰酸锂($LiMn_2O_4$)、磷酸铁锂($LiFePO_4$)、磷酸锰铁锂($LiFe_xMn_{1-x}PO_4$，其中0＜x＜1)、镍钴酸锂($LiNi_{1-x}Co_xO_2$，其中0＜x＜1)、镍钴锰酸锂($LiNi_xCo_yMn_zO_2$，其中，0＜x＜1，0＜y＜1，0＜z＜1，且x+y+z＝1)、镍钴铝酸锂

($LiNi_xCo_yAl_zO_2$,其中,其中,0＜x＜1,0＜y＜1,0＜z＜1,且x+y+z＝1)中的一种或任意组合。更进一步的,所述正极活性材料为镍钴锰酸锂($LiNi_xCo_yMn_zO_2$,其中,0＜x＜1,0＜y＜1,0＜z＜1,且x+y+z＝1),例如正极活性材料为NCM111正极活性材料、NCM523正极活性材料、NCM622正极活性材料、NCM811正极活性材料中的一种或任意组合,优选为NCM523正极活性材料。

[0019] 进一步的,正极活性物质层中的导电剂和功能材料层中导电剂可以相同也可以不相同。优选的,正极活性物质层中的导电剂、功能材料层中的导电剂独立的选自炭黑、石墨、碳纳米管、碳纤维、石墨烯、活性炭中的一种或任意组合。进一步优选的,正极活性物质层中的导电剂为炭黑和碳纳米管的组合。功能材料层中的导电剂为碳纳米管。

[0020] 进一步的,正极活性物质层中的粘结剂和功能材料层中的粘结剂可以相同也可以不相同。优选的,正极活性物质层中的粘结剂、功能材料层中的粘结剂独立选自聚偏氟乙烯(PVDF)、偏氟乙烯共聚物、聚丙烯酸盐中的一种或任意组合。进一步优选的,正极活性物质层中的粘结剂为聚偏氟乙烯。所述偏氟乙烯共聚物为偏氟乙烯与能够与偏氟乙烯共聚的单体经过聚合反应形成的粘结剂,例如偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)。所述功能材料层中的粘结剂为聚偏氟乙烯。聚偏氟乙烯结构稳定,对正、负极材料、电解液稳定。

[0021] 现有锂离子电池正极片可用的集流体均可以用于本发明的锂离子电池复合正极片。进一步的,所述集流体为铝箔。

[0022] 本发明的锂离子电池复合正极片的制备方法所采用的技术方案为:

[0023] 一种上述的锂离子电池复合正极片的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 1)将由正极材料、热塑性聚合物和溶剂组成的正极活性浆料涂覆在集流体上,干燥后集流体上形成涂层;

[0025] 2)然后将由无机固体颗粒、导电剂、粘结剂和溶剂组成的功能浆料涂覆在所述涂层上,干燥后进行烘烤、辊压,即得。

[0026] 本发明的锂离子电池复合正极片的制备方法,工艺简单,便于推广应用。

[0027] 进一步的,所述正极活性浆料是将正极材料和热塑性聚合物颗粒加入溶剂中进行混合得到。优选的,所述热塑性聚合物颗粒的平均粒径为0.1μm-10μm,更进一步优选为1μm-5μm。

[0028] 步骤1)和步骤2)中的溶剂可以相同也可以不同。进一步的,步骤1)和步骤2)中的溶剂均为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0029] 进一步的,步骤1)中,所述干燥的温度为90～110℃,时间为5～10min。

[0030] 进一步的,步骤2)中的干燥优选为鼓风干燥,鼓风干燥的温度为90～100℃,时间为5～10min。

[0031] 进一步的,所述烘烤的温度为80～90℃。所述烘烤的时间为12～24h。干燥后进行烘烤的作用是除去极片中残余的有机溶剂及水分。

[0032] 进一步的,步骤2)中,辊压后的锂离子电池复合正极片的压实密度为3.3-3.5g/cm^3。

[0033] 本发明的锂离子电池所采用的技术方案为:

[0034] 一种采用上述的锂离子电池复合正极片的锂离子电池。

[0035] 本实施例的锂离子电池采用本发明的锂离子电池复合正极片,按照现有锂离子电

池的组装方法组而成，具有较高的热稳定性和安全性，能够在锂离子电池产生热失控前具有较长的应对时间进行处理。

附图说明

[0036] 图1为实施例1的锂离子电池复合正极片的结构示意图；

[0037] 图2为实验例中实施例11-13以及对比例的锂离子电池的循环性能测试图。

具体实施方式

[0038] 以下结合具体实施方式本发明的技术方案作进一步的说明。

[0039] 以下实施例中采用的LATP具体为$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例的锂离子电池复合正极片，如图1所示，包括集流体1、涂覆在集流体两面的正极活性物质层2以及涂覆在集流体两面的正极活性物质层上的功能材料层3；

[0042] 其中，集流体为铝箔；正极活性物质层由以下质量百分比的组分组成：NCM523 90％、聚苯硫醚颗粒5％、导电碳黑2％、碳纳米管1％和PVDF粘结剂2％，聚苯硫醚颗粒的平均粒径为5μm，聚苯硫醚的玻璃化转变温度为90～120℃，具体为100℃左右；功能材料层由以下质量百分比的组分组成：LATP颗粒96％、碳纳米管0.5％和PVDF粘结剂3.5％；LATP颗粒的平均粒径为0.2μm；

[0043] 功能材料层的厚度为20μm，正极活性物质层的厚度为200μm；功能材料层的面电阻为正极活性物质层的1.5倍。

[0044] 实施例2

[0045] 本实施例的锂离子电池复合正极片，包括集流体、涂覆在集流体两面的正极活性物质层以及涂覆在集流体两面的正极活性物质层上的功能材料层；

[0046] 其中，集流体为铝箔；正极活性物质层由以下质量百分比的组分组成：NCM523 85％、聚苯硫醚颗粒12％、导电碳黑0.5％、碳纳米管1.5％和PVDF粘结剂1％，聚苯硫醚颗粒的平均粒径为5μm，聚苯硫醚的玻璃化转变温度为90～120℃，具体为100℃左右；

[0047] 功能材料层由以下质量百分比的组分组成：LATP颗粒98％、碳纳米管1％和PVDF粘结剂1％；LATP颗粒的平均粒径为1μm；

[0048] 功能材料层的厚度为15μm，正极活性物质层的厚度为230μm；功能材料层的面电阻为正极活性物质层的1.5倍。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例的锂离子电池复合正极片，包括集流体、涂覆在集流体两面的正极活性物质层以及涂覆在集流体两面的正极活性物质层上的功能材料层；

[0051] 其中，集流体为铝箔；正极活性物质层由以下质量百分比的组分组成：NCM523 80％、聚四氟乙烯颗粒15％、导电碳黑2％、碳纳米管1％和PVDF粘结剂2％，聚四氟乙烯颗粒的平均粒径为1μm，聚四氟乙烯的玻璃化转变温度为120～150℃，具体为130℃左右；

[0052] 功能材料层由以下质量百分比的组分组成：氧化铝颗粒97％、碳纳米管0.8％和PVDF粘结剂2.2％；氧化铝颗粒的平均粒径为1μm；

[0053] 功能材料层的厚度为10μm，正极活性物质层的厚度为210μm；功能材料层的面电阻

为正极活性物质层的1.8倍。

[0054] 实施例4

[0055] 本实施例的锂离子电池复合正极片，包括集流体、涂覆在集流体两面的正极活性物质层以及涂覆在集流体两面的正极活性物质层上的功能材料层；

[0056] 其中，集流体为铝箔；正极活性物质层由以下质量百分比的组分组成：NCM523 85％、聚苯硫醚颗粒12％、导电碳黑0.5％、碳纳米管1.5％和PVDF粘结剂1％，聚苯硫醚颗粒的平均粒径为5μm，聚苯硫醚的玻璃化转变温度为90～120℃，具体为100℃左右；

[0057] 功能材料层由以下质量百分比的组分组成：LATP颗粒96％、碳纳米管0.5％和PVDF粘结剂3.5％；LATP颗粒的平均粒径为0.2μm；

[0058] 功能材料层的厚度为20μm，正极活性物质层的厚度为150μm；功能材料层的面电阻为正极活性物质层的1.5倍。

[0059] 实施例5

[0060] 本实施例的锂离子电池复合正极片，包括集流体、涂覆在集流体两面的正极活性物质层以及涂覆在集流体两面的正极活性物质层上的功能材料层；

[0061] 其中，集流体为铝箔；正极活性物质层由以下质量百分比的组分组成：NCM523 85％、聚苯硫醚颗粒12％、导电碳黑0.5％、碳纳米管1.5％和PVDF粘结剂1％，聚苯硫醚颗粒的平均粒径为5μm，聚苯硫醚的玻璃化转变温度为90～120℃，具体为100℃左右；

[0062] 功能材料层由以下质量百分比的组分组成：氧化铝颗粒97％、碳纳米管0.8％和PVDF粘结剂2.2％；氧化铝颗粒的平均粒径为1μm；

[0063] 功能材料层的厚度为15μm，正极活性物质层的厚度为210μm；功能材料层的面电阻为正极活性物质层的2倍。

[0064] 实施例6

[0065] 本实施例的锂离子电池复合正极片的制备方法，以制备实施例1的锂离子电池复合正极片为例，包括以下步骤：

[0066] 1)将90重量份的NCM523、5重量份的聚苯硫醚(平均粒径为5μm)、2重量份的导电炭黑、1重量份的碳纳米管、2重量份的PVDF和NMP溶剂共混，制备成正极活性材料浆料；

[0067] 2)将步骤1)所得正极活性材料浆料涂覆在铝箔上下两个表面上，过110℃鼓风干燥箱干燥5min后在铝箔上形成涂层，得到正极片A；

[0068] 3)将96重量份的LATP粉体(平均粒径为0.2μm)、0.5重量份的碳纳米管、3.5重量份的PVDF和NMP溶剂共混，得到功能浆料；

[0069] 4)将步骤3)所得功能浆料涂布于步骤2)所得正极片A的上下两面的涂层上，经100℃鼓风干燥箱干燥7min，得复合正极片B；

[0070] 5)将步骤4)所得复合正极极片B在85℃真空烘烤24h后辊压，得到压实密度为3.3g/cm^{3}的复合正极片，即所述锂离子电池复合正极片。

[0071] 实施例7

[0072] 本实施例的锂离子电池复合正极片的制备方法，以制备实施例2的锂离子电池复合正片为例，包括以下步骤：

[0073] 1)将85重量份的NCM523、12重量份的聚苯硫醚(平均粒径为5μm)、0.5重量份的导电碳黑、1.5重量份的碳纳米管、1重量份的PVDF和NMP溶剂共混，制备成正极活性材料浆料；

[0074] 2)将步骤1)所得正极活性材料浆料涂覆在铝箔上下两个表面上,过110℃鼓风干燥箱干燥6min后在铝箔上形成涂层,得到正极片A;

[0075] 3)将98重量份的LATP粉体(平均粒径为1μm)、1重量份的碳纳米管、1重量份的PVDF和NMP溶剂共混,得到功能浆料;

[0076] 4)将步骤3)所得功能浆料涂布于步骤2)所得正极片A的上下两面的涂层上,经100℃鼓风干燥箱干燥6min,得到复合正极片B;

[0077] 5)将步骤4)所得复合正极极片B在85℃真空烘烤24h后辊压,得到压实密度为3.5g/cm^{3}的复合正极片,即所述锂离子电池复合正极片。

[0078] 实施例8

[0079] 本实施例的锂离子电池复合正极片的制备方法,以制备实施例3的锂离子电池复合正极片为例,包括以下步骤:

[0080] 1)将80重量份的NCM523、15重量份的聚四氟乙烯(平均粒径为1μm)、2重量份的导电炭黑、1重量份的碳纳米管、2重量份的PVDF和NMP溶剂共混,制备成正极活性材料浆料;

[0081] 2)将步骤1)所得正极活性材料浆料涂覆在铝箔上下两个表面上,过110℃鼓风干燥箱干燥10min后在铝箔上形成涂层,得到正极片A;

[0082] 3)将97重量份的氧化铝粉体(平均粒径为1μm)、0.8重量份的碳纳米管、2.2重量份的PVDF和NMP溶剂共混,得到功能浆料;

[0083] 4)将步骤3)所得功能浆料涂布于步骤2)所得正极片A上下两面的涂层上,经100℃鼓风干燥箱干燥5min,得到复合正极片B;

[0084] 5)将步骤4)所得复合正极极片B在85℃真空烘烤24h后辊压,得到压实密度为3.45g/cm^{3}的复合正极片,即所述锂离子电池复合正极片。

[0085] 实施例9

[0086] 本实施例的锂离子电池复合正极片的制备方法,以制备实施例4的锂离子电池复合正片为例,包括以下步骤:

[0087] 1)将85重量份的NCM523、12重量份的聚苯硫醚(平均粒径为5μm)、0.5重量份的导电碳黑、1.5重量份的碳纳米管、1重量份的PVDF和NMP溶剂共混,制备成正极活性材料浆料;

[0088] 2)将步骤1)所得正极活性材料浆料涂覆在铝箔上下两个表面上,过110℃鼓风干燥箱干燥8min后在铝箔上形成涂层,得到正极片A;

[0089] 3)将96重量份的LATP粉体(平均粒径为0.2μm)、0.5重量份的碳纳米管、3.5重量份的PVDF和NMP溶剂共混,得到功能浆料;

[0090] 4)将步骤3)所得功能浆料涂布于步骤2)所得正极片A上下两面的涂层上,经100℃鼓风干燥箱干燥10min,得到复合正极片B;

[0091] 5)将步骤4)所得复合正极极片B在B在85℃真空烘烤24h后辊压,得到压实密度为3.4g/cm^{3}的复合正极片,即所述锂离子电池复合正极片。

[0092] 实施例10

[0093] 本实施例的锂离子电池复合正极片的制备方法,以制备实施例5的锂离子电池复合正极片为例,包括以下步骤:

[0094] 1)将85重量份的NCM523、12重量份的聚苯硫醚(平均粒径为5μm)、0.5重量份的导电碳黑、1.5重量份的碳纳米管、1重量份的PVDF和NMP溶剂共混,制备成正极活性材料浆料;

[0095] 2)将步骤1)所得正极活性材料浆料涂覆在铝箔上下两个表面上,过110℃鼓风干燥箱干燥9min后在铝箔上形成涂层,得到正极片A;

[0096] 3)将97重量份的氧化铝粉体(平均粒径为1μm)、0.8重量份的碳纳米管、2.2重量份的PVDF和NMP溶剂共混,得到功能浆料;

[0097] 4)将步骤3)所得功能浆料涂布于步骤2)所得正极片A的上下两面的涂层上,经100℃鼓风干燥箱干燥9min,得到复合正极片B;

[0098] 5)将步骤4)所得复合正极极片B在85℃真空烘烤24h后辊压,得到压实密度为3.45g/cm^{3}的复合正极片,即所述锂离子电池复合正极片。

[0099] 实施例11

[0100] 本实施例的锂离子电池,以实施例1的锂离子电池复合正极片为正极片,采用包括如下步骤的方法制得:

[0101] 1)按照实施例6的方法制备锂离子电池复合正极片;

[0102] 2)然后采用现有的软包电池叠片工艺,将商业化的隔膜置于制得的锂离子电池复合正极片和负极片之间,将锂离子电池复合正极片、商业化的隔膜和负极片依次进行堆叠后制成电芯;

[0103] 3)将电芯置入铝塑膜壳体内进行烘烤,然后注液、一次封装、搁置、化成、老化、二次封装、分容,制得软包锂离子电池,即得;该软包锂离电池为安全锂离子电池。

[0104] 实施例12

[0105] 本实施例的锂离子电池,与实施例11的锂离子电池的区别仅在于:以实施例2的锂离子电池复合正极片为正极片,实施例2的锂离子电池的复合正极片采用实施例7的制备方法制得。

[0106] 实施例13

[0107] 本实施例的锂离子电池,与实施例11的锂离子电池的区别仅在于:以实施例3的锂离子电池复合正极片为正极片,实施例3的锂离子电池的复合正极片采用实施例8的制备方法制得。

[0108] 实施例14

[0109] 本实施例的锂离子电池,与实施例11的锂离子电池的区别仅在于:以实施例4的锂离子电池复合正极片为正极片,实施例4的锂离子电池的复合正极片采用实施例9的制备方法制得。

[0110] 实施例15

[0111] 本实施例的锂离子电池,与实施例11的锂离子电池的区别仅在于:以实施例5的锂离子电池复合正极片为正极片,实施例5的锂离子电池的复合正极片采用实施例10的制备方法制得。

[0112] 对比例

[0113] 本对比例的锂离子电池,与实施例11的锂离子电池的区别仅在于:正极片采用包括如下步骤的方法制得:

[0114] 1)将95重量份的NCM523、2重量份的导电炭黑、1重量份的碳纳米管、2重量份的PVDF和NMP溶剂共混,得到正极活性材料浆料;

[0115] 2)将步骤1)所得正极活性材料浆料涂覆在铝箔上下两表面上,过110℃鼓风干燥

箱干燥，得到正极片A；

[0116] 3)将步骤2)所得正极片A在85℃下真空烘烤24h后辊压，制得压实密度为3.4g/cm^{3}的正极片，即得对比例的锂离子电池正极片。

[0117] 实验例

[0118] 分别测试实施例11～15以及对比例的锂离子电池的循环性能和安全性能。

[0119] 循环性能的测试方法为：将所述软包锂离子电池以1C电流恒流恒压充至4.2V，充电截止电流0.05C；搁置2min后，再以1C电流恒流放点至3.0V；如此反复循环，记录电池容量衰减率随循环次数的变化。

[0120] 安全性能的测试方法：将所述软包锂离子电池以1C电流恒流恒压充至4.3V，充电截止电流0.05C。将满电态的电池搁置1h后，固定在功率300W的加热板上加热，直至电芯热失控，记录电池测试状态。

[0121] 测试所得各锂离子电池的循环100周的容量保持率以及电池热失控状态见表1，由表1中数据可知，实施例11-15的锂离子电池较对比例的锂离子电池安全性能明显提升。其中，实施例11～13以及对比例的锂离子电池在循环性能测试时所得的循环性能测试图如图2所示，由图2可知，实施例11-13和对比例的锂离子电池在循环100周容量衰减率相差不大，可见所述复合正极片对锂离子电池循环性能影响不大。

[0122] 表1实施例11-15以及对比例的锂离子电池的循环性能和安全测试结果

[0123]

试验序号	锂离子电池	循环 100 周的容量保持率/%	电池热失控状态	热失控时的加热时间
1	实施例 11	100	只冒烟不起火	5min10s
2	实施例 12	98.2	只冒烟不起火	5min30s
3	实施例 13	97.85	只冒烟不起火	5min20s
4	实施例 14	97.8	只冒烟不起火	6min
5	实施例 15	98.3	只冒烟不起火	5min40s
6	对比例	100	火星剧烈喷射、起火	2min10s

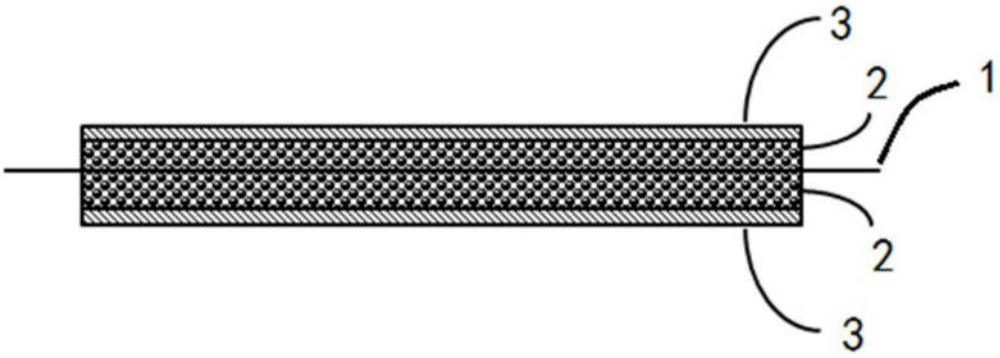

3
2
1
2
3

图1

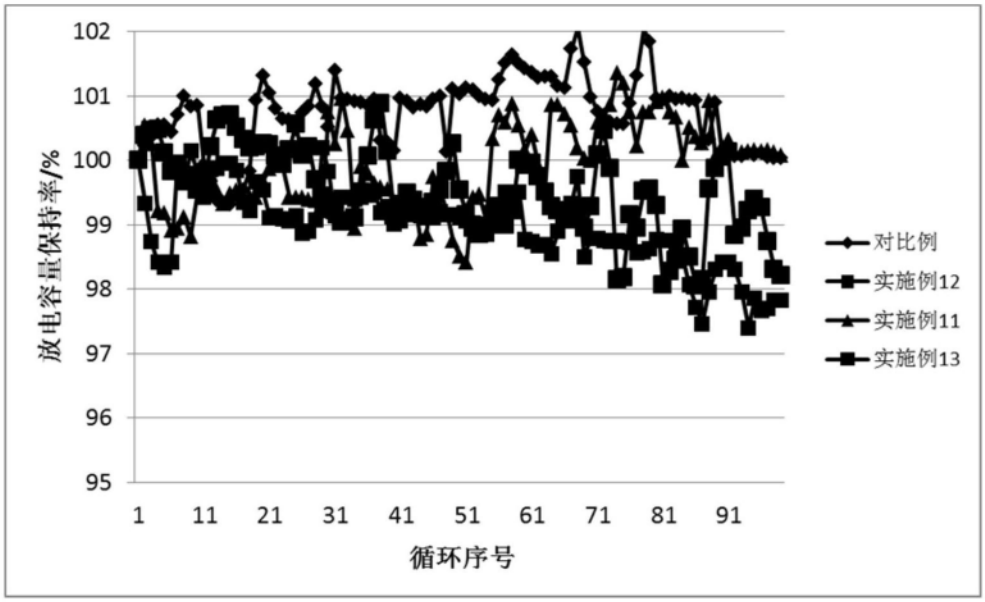

102
101
100
99
98
97
96
95
放电容量保持率/%
1
11
21
31
41
51
61
71
81
91
循环序号
对比例
实施例12
实施例11
实施例13

图2