



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101752558 A

(43) 申请公布日 2010.06.23

(21) 申请号 200810241390.6

(22) 申请日 2008.12.22

(71) 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道
比克工业园

(72) 发明人 滕鑫 何伟 何名 饶汝宇 肖斌
潘启明

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有
限公司 44281

代理人 任葵

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池正极材料,包括 LiCoO_2 和辅助正极材料组成的复合正极材料,所述辅助正极材料的通式为 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, 其中 $0 < x < 0.9, 0 < y < 0.9, 0 < x+y < 0.9$, 所述 LiCoO_2 为包覆 Al_2O_3 膜的改性 LiCoO_2 。本发明还公开了一种锂离子电池正极材料的制备方法。本发明采用氧化铝包覆改性的 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 组成正极材料,能显著提高电芯的过充电性能,减少过充添加剂的使用,进一步提高了电池的循环性能,对于特种使用用途及充电环境,提高了抗过充安全性。

1. 一种锂离子电池正极材料,包括 LiCoO_2 和辅助正极材料组成的复合正极材料,其特征在于:所述辅助正极材料的通式为 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中 $0 < x < 0.9, 0 < y < 0.9, 0 < x+y < 0.9$,所述 LiCoO_2 为包覆 Al_2O_3 膜的改性 LiCoO_2 。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 在复合正极材料中的重量百分比为 $10\% \sim 40\%$ 。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述 Al_2O_3 膜的厚度为 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述 LiCoO_2 的中位径为 $9 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的一次粒子的中位径为 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的锂离子电池正极材料,其特征在于:所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的一次粒子的中位径为 $2 \mu\text{m} \sim 3.5 \mu\text{m}$ 。

7. 一种如权利要求 1 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下过程:

将导电剂、粘接剂、溶剂混和的过程;将包覆 Al_2O_3 膜的改性 LiCoO_2 和辅助正极材料组成的复合正极材料与溶剂混和的过程,所述辅助正极材料的通式为 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中 $0 < x < 0.9, 0 < y < 0.9, 0 < x+y < 0.9$;将前述二个过程所得的混和物混和的过程。

8. 根据权利要求 7 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 在复合正极材料中的重量百分比为 $10\% \sim 40\%$ 。

9. 根据权利要求 7 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述 Al_2O_3 膜的厚度为 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述将前述二个过程所得的混和物混和的过程,包括以下步骤:

1). 以 $100\text{r/min} \sim 300\text{r/min}$ 的速度将所述前述二个过程所得的混和物搅拌混和 $3\text{min} \sim 1\text{h}$;

2). 再加入溶剂,以 $2000\text{r/min} \sim 5000\text{r/min}$ 的速度搅拌 $2\text{h} \sim 5\text{h}$ 。

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池的电极材料,尤其涉及一种锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 作为电子终端产品的首选能源,锂离子电池具有高比能量,高电压,环保安全和使用寿命长等优点。随着电子终端产品功能的不断扩展,其对锂离子电池比能量及安全性等方面的要求也越来越高。因此,开发高性价比的电极材料是锂离子电池研究人员面临的重要课题。

[0003] LiCoO_2 是目前锂离子电池常用的正极活性材料。 LiCoO_2 商业化早、工艺成熟,因而材料的电化学性能相对较为稳定,加工行为良好,压实密度高 ($3.7 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$),质量比容量相对较高 ($138 \sim 145 \text{ mAh/g}$),材料的结构稳定,循环性能好 (1C 循环 300 次的容量保持率 $88 \sim 91\%$),材料的电压平台较高 (3.6V 以上为 80%) 且比较稳定,与电解液的相容性好。但是, LiCoO_2 价格昂贵,而且资源紧缺,价格不断上涨,使用成本越来越高。三元材料镍钴锰酸锂具有很好的性能,其与 LiCoO_2 的混合正极材料具有较好的循环性能和体积比容量;而且采用该正极材料的电池可支持 1C4.7 伏左右的过充电电压,安全性较好,能满足一般使用环境。但是相对特种使用用途及充电环境其抗过充安全性需要提高。

发明内容

[0004] 本发明的一个目的是为了克服现有技术的不足,提供一种抗过充安全性好的锂离子电池正极材料。

[0005] 本发明的另一个目的是提供一种上述锂离子电池正极材料的制备方法。

[0006] 本发明的技术问题是通过以下技术方案予以解决的:

[0007] 一种锂离子电池正极材料,在 LiCoO_2 中掺杂辅助正极材料,所述辅助正极材料的通式为 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,其中 $0 < x < 0.9, 0 < y < 0.9, 0 < x+y < 0.9$,所述 LiCoO_2 为包覆 Al_2O_3 膜的改性 LiCoO_2 。

[0008] 所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 在复合正极材料中的重量百分比为 $10\% \sim 40\%$ 。

[0009] 所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 在复合正极材料中的重量百分比为 $20\% \sim 30\%$ 。

[0010] 所述 Al_2O_3 膜的厚度为 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。

[0011] 所述 LiCoO_2 的中位径为 $9 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0012] 所述 LiCoO_2 的中位径为 $12 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ 。

[0013] 所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的一次粒子的中位径为 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 。

[0014] 所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的一次粒子的中位径为 $2 \mu\text{m} \sim 3.5 \mu\text{m}$ 。

[0015] 一种锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下过程:将导电剂、粘接剂、溶剂混

和的过程;将包覆 Al_2O_3 膜的改性 LiCoO_2 和辅助正极材料组成的复合正极材料与溶剂混和的过程,所述辅助正极材料的通式为 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, 其中 $0 < x < 0.9, 0 < y < 0.9, 0 < x+y < 0.9$;将前述二个过程所得的混和物混和的过程。

[0016] 所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 在复合正极材料中的重量百分比为 10%~40%。

[0017] 所述辅助正极材料 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 在复合正极材料中的重量百分比为 20%~30%。

[0018] 所述 Al_2O_3 膜的厚度为 $0.1\mu\text{m} \sim 0.4\mu\text{m}$ 。

[0019] 所述将前述二个过程所得的混和物混和的过程,包括以下步骤:1). 以 $100\text{r/min} \sim 300\text{r/min}$ 的速度将所述前述二个过程所得的混和物搅拌混和 $3\text{min} \sim 1\text{h}$;2). 再加入溶剂,以 $2000\text{r/min} \sim 5000\text{r/min}$ 的速度搅拌 $2\text{h} \sim 5\text{h}$ 。

[0020] 所述导电剂为 SP,所述粘接剂为 PVDF,所述溶剂为 NMP。

[0021] 本发明与现有技术相比的有益效果是:

[0022] (1) 本发明采用氧化铝包覆改性的 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 组成正极材料,能显著提高电芯的过充电性能,减少过充添加剂的使用,进一步提高了电池的循环性能,对于特种使用用途及充电环境,提高了抗过充安全性;

[0023] (2) 使用 LiCoO_2 与 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 混和得到的正极材料制作正极,提高了电池的体积比容量,同时也改善了循环性能;

[0024] (3) 该正极材料的使用减少了 LiCoO_2 的使用量,从而降低了成本。

具体实施方式

[0025] 下面通过具体的实施方式并结合附图对本发明做进一步详细说明。

[0026] 实施例一:

[0027] 本实施例采用由 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 组成的复合正极材料, LiCoO_2 的中位径 $D50 = 12\mu\text{m}$, 外层包覆的 Al_2O_3 膜为 $0.3\mu\text{m}$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 一次颗粒的中位径 $D50 = 2\mu\text{m}$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 二次颗粒的中位径 $D50 = 10\mu\text{m}$, 导电剂选用 SP, 粘结剂选用 PVDF, 溶剂选用 NMP, 按重量比 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 : \text{SP} : \text{PVDF} : \text{NMP} = 80 : 20 : 2 : 2 : 40$ 配制正极浆料。正极浆料制备过程如下:1、将粘结剂 PVDF 和溶剂 NMP 的 60% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 5h, 再加入导电剂 SP, 再搅拌 5h;2、将复合正极材料与溶剂 NMP 的 20% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 0.5h;3、将步骤 1 所得混和物和步骤 2 所得混和物混和搅拌, 先以 200r/min 的速度搅拌 0.5h, 再加入溶剂的 20% 后以 3000r/min 的速度搅拌 3h, 制得正极浆料。

[0028] 将所得正极浆料涂布在 $15\mu\text{m}$ 厚 Al 箔上制得正极极片, 烘烤 4h; 以石墨为负极; 将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合, 然后加入 LiPF_6 充分混合, 使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液; 采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池, 陈化, 预充, 化成。

[0029] 实施例二:

[0030] 本实施例采用由 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 组成的复合正极材料, LiCoO_2 的中位径 $D50 = 9\mu\text{m}$, 外层包覆的 Al_2O_3 膜为 $0.1\mu\text{m}$, $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 一次颗粒的中位径

D50 = 0.5 μm , $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 二次颗粒的中位径 D50 = 15 μm , 导电剂选用 SP, 粘结剂选用 PVDF, 溶剂选用 NMP, 按重量比 LiCoO_2 : $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$: SP : PVDF : NMP = 90 : 10 : 2 : 2 : 40。正极浆料制备过程如下:1、将粘结剂和溶剂的 60% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 10min, 再加入导电剂, 再搅拌 10min;2、将复合正极材料与溶剂的 20% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 10min;3、将步骤 1 所得混和物和步骤 2 所得混和物混和搅拌, 先以 100r/min 的速度搅拌 3min, 再加入溶剂的 20% 后以 2000r/min 的速度搅拌 2h。

[0031] 将所得正极浆料涂布在 15 μm 厚 Al 箔上制得正极极片;以石墨为负极;将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合, 然后加入 LiPF_6 充分混合, 使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液;采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池。

[0032] 实施例三:

[0033] 本实施例采用由 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 组成的复合正极材料, LiCoO_2 的中位径 D50 = 20 μm , 外层包覆的 Al_2O_3 膜为 0.4 μm , $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 一次颗粒的中位径 D50 = 5 μm , $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 二次颗粒的中位径 D50 = 20 μm , 导电剂选用 SP, 粘结剂选用 PVDF, 溶剂选用 NMP, 按重量比 LiCoO_2 : $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$: SP : PVDF : NMP = 60 : 40 : 2 : 2 : 40。正极浆料制备过程如下:1、将粘结剂和溶剂的 60% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 12h, 再加入导电剂, 再搅拌 12h;2、将复合正极材料与溶剂的 20% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 1h;3、将步骤 1 所得混和物和步骤 2 所得混和物混和搅拌, 先以 300r/min 的速度搅拌 1h, 再加入溶剂的 20% 后以 5000r/min 的速度搅拌 5h。

[0034] 将所得正极浆料涂布在 15 μm 厚 Al 箔上制得正极极片;以石墨为负极;将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合, 然后加入 LiPF_6 充分混合, 使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液;采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池。

[0035] 实施例四:

[0036] 本实施例采用由 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ 组成的复合正极材料, LiCoO_2 的中位径 D50 = 15 μm , 外层包覆的 Al_2O_3 膜为 0.2 μm , $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ 一次颗粒的中位径 D50 = 1 μm , $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ 二次颗粒的中位径 D50 = 5 μm , 导电剂选用 SP, 粘结剂选用 PVDF, 溶剂选用 NMP, 按重量比 LiCoO_2 : $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$: SP : PVDF : NMP = 70 : 30 : 2 : 2 : 40。正极浆料制备过程如下:1、将粘结剂和溶剂的 60% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 2h, 再加入导电剂, 再搅拌 10h;2、将复合正极材料与溶剂的 20% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 10min;3、将步骤 1 所得混和物和步骤 2 所得混和物混和搅拌, 先以 250r/min 的速度搅拌 20min, 再加入溶剂的 20% 后以 4000r/min 的速度搅拌 4h。

[0037] 将所得正极浆料涂布在 15 μm 厚 Al 箔上制得正极极片;以石墨为负极;将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合, 然后加入 LiPF_6 充分混合, 使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液;采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池。

[0038] 实施例五:

[0039] 本实施例采用由 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.88}\text{O}_2$ 组成的复合正极材料, LiCoO_2 的中位径 D50 = 18 μm , 外层包覆的 Al_2O_3 膜为 0.25 μm , $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.88}\text{O}_2$ 一次颗粒的中位径 D50 = 4 μm , $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.88}\text{O}_2$ 二次颗粒的中位径 D50 = 15 μm , 导电剂选用 SP, 粘结剂选用 PVDF, 溶剂选用 NMP, 按重量比 LiCoO_2 : $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: SP : PVDF : NMP = 75 : 25 : 2 : 2 : 40 配制正极浆料。正极浆料制备过程如下:1、将粘结剂 PVDF 和溶剂

NMP 的 60% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 5h, 再加入导电剂 SP, 再搅拌 5h; 2、将复合正极材料与溶剂 NMP 的 20% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 0.5h; 3、将步骤 1 所得混和物和步骤 2 所得混和物混和搅拌, 先以 200r/min 的速度搅拌 0.5h, 再加入溶剂的 20% 后以 3000r/min 的速度搅拌 3h, 制得正极浆料。

[0040] 将所得正极浆料涂布在 15 μm 厚 Al 箔上制得正极极片, 烘烤 4h; 以石墨为负极; 将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合, 然后加入 LiPF_6 充分混合, 使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液; 采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池, 陈化, 预充, 化成。

[0041] 实施例六:

[0042] 本实施例采用由 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.88}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 组成的复合正极材料, LiCoO_2 的中位径 $D50 = 14 \mu\text{m}$, 外层包覆的 Al_2O_3 膜为 0.35 μm , $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.88}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 一次颗粒的中位径 $D50 = 3 \mu\text{m}$, $\text{LiCo}_{0.11}\text{Ni}_{0.88}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 二次颗粒的中位径 $D50 = 10 \mu\text{m}$, 导电剂选用 SP, 粘结剂选用 PVDF, 溶剂选用 NMP, 按重量比 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 : \text{SP} : \text{PVDF} : \text{NMP} = 78 : 22 : 2 : 2 : 40$ 。正极浆料制备过程如下: 1、将粘结剂和溶剂的 60% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 10min, 再加入导电剂, 再搅拌 10min; 2、将复合正极材料与溶剂的 20% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 10min; 3、将步骤 1 所得混和物和步骤 2 所得混和物混和搅拌, 先以 100r/min 的速度搅拌 3min, 再加入溶剂的 20% 后以 2000r/min 的速度搅拌 2h。

[0043] 将所得正极浆料涂布在 15 μm 厚 Al 箔上制得正极极片; 以石墨为负极; 将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合, 然后加入 LiPF_6 充分混合, 使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液; 采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池。

[0044] 实施例七:

[0045] 本实施例采用由 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 组成的复合正极材料, LiCoO_2 的中位径 $D50 = 13 \mu\text{m}$, 外层包覆的 Al_2O_3 膜为 0.16 μm , $\text{LiCo}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 一次颗粒的中位径 $D50 = 3.5 \mu\text{m}$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 二次颗粒的中位径 $D50 = 10 \mu\text{m}$, 导电剂选用 SP, 粘结剂选用 PVDF, 溶剂选用 NMP, 按重量比 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 : \text{SP} : \text{PVDF} : \text{NMP} = 73 : 27 : 2 : 2 : 40$ 配制正极浆料。正极浆料制备过程如下: 1、将粘结剂 PVDF 和溶剂 NMP 的 60% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 5h, 再加入导电剂 SP, 再搅拌 5h; 2、将复合正极材料与溶剂 NMP 的 20% 在搅拌机中搅拌混和, 搅拌时间为 0.5h; 3、将步骤 1 所得混和物和步骤 2 所得混和物混和搅拌, 先以 200r/min 的速度搅拌 0.5h, 再加入溶剂的 20% 后以 3000r/min 的速度搅拌 3h, 制得正极浆料。

[0046] 将所得正极浆料涂布在 15 μm 厚 Al 箔上制得正极极片, 烘烤 4h; 以石墨为负极; 将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合, 然后加入 LiPF_6 充分混合, 使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液; 采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池, 陈化, 预充, 化成。

[0047] 实施例八:

[0048] 本实施例采用由 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 组成的复合正极材料, LiCoO_2 的中位径 $D50 = 16 \mu\text{m}$, 外层包覆的 Al_2O_3 膜为 0.14 μm , $\text{LiCo}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 一次颗粒的中位径 $D50 = 2.5 \mu\text{m}$, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 二次颗粒的中位径 $D50 = 10 \mu\text{m}$, 导电剂选用 SP, 粘结剂选用 PVDF, 溶剂选用 NMP, 按重量比 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 : \text{SP} : \text{PVDF} : \text{NMP} =$

80 : 20 : 2 : 2 : 40 配制正极浆料。正极浆料制备过程如下 :1、将粘结剂 PVDF 和溶剂 NMP 的 60% 在搅拌机中搅拌混和,搅拌时间为 5h,再加入导电剂 SP,再搅拌 5h ;2、将复合正极材料与溶剂 NMP 的 20% 在搅拌机中搅拌混和,搅拌时间为 0.5h ;3、将步骤 1 所得混和物和步骤 2 所得混和物混和搅拌,先以 200r/min 的速度搅拌 0.5h,再加入溶剂的 20% 后以 3000r/min 的速度搅拌 3h,制得正极浆料。

[0049] 将所得正极浆料涂布在 15 μ m 厚 Al 箔上制得正极极片,烘烤 4h ;以石墨为负极 ;将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合,然后加入 LiPF_6 充分混合,使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液 ;采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池,陈化,预充,化成。

[0050] 比较例一 :

[0051] 该比较例与实施例一的区别在于 :单独采用实施例一金属氧化物 Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2 为正极活性材料, LiCoO_2 : SP : PVDF : NMP = 100 : 2 : 2 : 40

[0052] 将所得正极浆料涂布在 15 μ m 厚 Al 箔上制得正极极片 ;以石墨为负极 ;将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合,然后加入 LiPF_6 充分混合,使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液 ;采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池。

[0053] 比较例二 :

[0054] 该比较例与实施例一的区别在于 :采用未用金属氧化物包覆的 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极材料, LiCoO_2 : $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: SP : PVDF : NMP = 80 : 20 : 2 : 2 : 40

[0055] 将所得正极浆料涂布在 15 μ m 厚 Al 箔上制得正极极片 ;以石墨为负极 ;将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合,然后加入 LiPF_6 充分混合,使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液 ;采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池。

[0056] 比较例三 :

[0057] 该比较例与实施例一的区别在于 :采用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极材料, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: SP : PVDF : NMP = 100 : 2 : 2 : 40

[0058] 将所得正极浆料涂布在 15 μ m 厚 Al 箔上制得正极极片 ;以石墨为负极 ;将 65 克 EMC、35 克 EC 及 1.2 克 VC 均匀混合,然后加入 LiPF_6 充分混合,使之形成 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L 的电解液 ;采用上述正负极和电解液制作型号 423450A 的电池。

[0059] 各实施例和比较例的极片及由之制作的成品电池的最大可用正极电极密度、1C 放电正极克容量发挥、1C 倍率 100 次充放电循环的容量保持率数据如表一所示。

[0060]

	Al ₂ O ₃ 膜厚度 (μm)	最大可用 正极电极 密度 (g/cm^3)	1C 放电正 极克容量 发挥 (mAh/g)	体积比容 量 (mAh/cm^3)	容量保 持率 (1C100 次循环)	1C5.5V 过 充电测试 (通过与 否)
实施例一	0.3	4.05	139.6	565.38	94.40%	通过
实施例二	0.1	4.1	146.8	601.88	92.90%	通过
实施例三	0.4	3.95	135.5	535.225	92.50%	通过
实施例四	0.2	4.05	135.7	549.585	92.40%	通过
实施例五	0.25	3.95	132.5	523.375	92.90%	通过
实施例六	0.35	4.15	146	605.9	92.80%	通过
实施例七	0.16	4.05	140.6	569.43	92.10%	通过
实施例八	0.14	4.05	134.5	544.725	93.50%	通过
比较例一		4.15	139	576.85	91.40%	不通过
比较例二		4.05	139.2	563.76	94.80%	不通过
比较例三		3.6	138.9	500.04	95.70%	不通过

[0061] 表一

[0062] 对比附表中的数据可知,与采用现有技术正极材料的二次电池相比,采用本发明的复合正极材料的二次电池,具有较高的最大可用正极电极密度和克容量发挥,循环性能优异,能显著提高电芯的过充电性能。

[0063] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。