



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106602129 B

(45)授权公告日 2019.09.06

(21)申请号 201611140453.X

H01M 4/133(2010.01)

(22)申请日 2016.12.12

H01M 10/0567(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106602129 A

(56)对比文件

CN 104993130 A, 2015.10.21,

CN 104993130 A, 2015.10.21,

CN 105826543 A, 2016.08.03,

CN 104300127 A, 2015.01.21,

CN 104701541 A, 2015.06.10,

US 2015249261 A1, 2015.09.03,

(43)申请公布日 2017.04.26

(73)专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 焦树强 王帅

审查员 姜峰

(74)专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

H01M 10/05(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

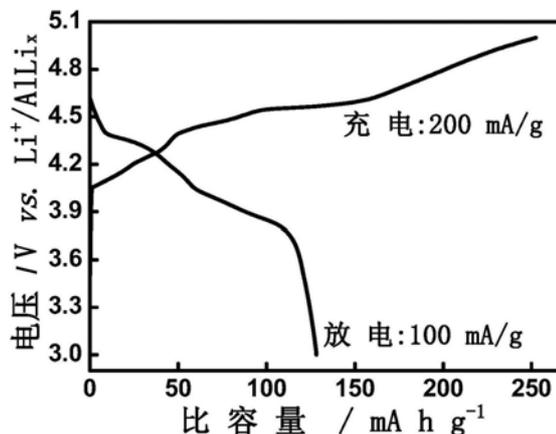
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种多离子电池及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种多离子电池及其制备方法,其包含正极、负极和多离子非水离子电解液。其中正极材料采用具有石墨结构碳材料;负极材料采用金属铝或含铝合金;电解液为含有PF₆⁻和AlF₄⁻配离子的非水离子电解液;隔膜为聚丙烯微孔隔膜(PP)或聚乙烯微孔隔膜(PE)或PP/PE/PP混合三层隔膜。本发明对多离子电池的材料进行严格精细的选择,科学合理的组配。本发明所提供的多离子电池能够反复充放电、具有高容量、高循环稳定性、原材料便宜且环境友好,其工作电压可达4.0~4.5 V,循环200圈后,比容量剩余100 mAh/g以上。该多离子电池可广泛应用于电子产业、IT产业、通讯产业等众多领域,也可适用于电动汽车的动力电池。



1. 一种多离子电池,该电池包括电池正极、负极、非水离子电解液、集流体、隔膜和电池壳,其特征在于,所述正极材料为具有石墨结构的碳材料及其复合物;所述负极材料为金属铝或含铝合金;所述电解液为含有 PF_6^- 和 AlF_4^- 配离子的非水离子电解液;

所述非水离子电解液中包含溶剂、溶质和添加剂;所述溶剂为碳酸甲乙酯和/或碳酸二甲酯;所述溶质为 LiPF_6 和 AlF_3 ;所述添加剂为碳酸亚乙烯酯;

所述溶剂中碳酸甲乙酯的质量含量为0-100%; LiPF_6 的浓度为1~4mol/L; AlF_3 的质量百分数为溶剂和 LiPF_6 总质量的1~3%;碳酸亚乙烯酯的质量百分数为溶剂和溶质总质量的2~5%;

由于 AlF_4^- 的存在,进一步保护了负极铝的电化学溶解和防止枝状晶的产生并提高了电池的储能效果和循环性能,其工作电压可达4.0~4.5V。

2. 根据权利要求1所述的一种多离子电池,其特征在于,所述正极材料为具有石墨结构的碳材料,包含微米或纳米级天然石墨、高取向石墨、碳纳米管和石墨烯。

3. 根据权利要求1所述的一种多离子电池,其特征在于,所述负极材料为纯度大于90%的金属铝或金属铝与铜、铁、镍、锡、银形成的合金。

4. 根据权利要求1所述的一种多离子电池,其特征在于,所述隔膜为聚丙烯微孔隔膜或聚乙烯微孔隔膜或聚丙烯微孔隔膜/聚乙烯微孔隔膜/聚丙烯微孔隔膜混合三层隔膜。

5. 一种制备如权利要求1-4任一项所述的一种多离子电池的制备方法,其特征在于,具体包括以下的制备步骤:

(a) 将正极所用碳材料、导电材料、粘结剂按照一定比例分别称取并在NMP有机液中搅拌混合均匀,然后均匀地涂抹在集流体金属铝箔上,在60~100℃的真空烘箱里烘干,即得到正极片;

(b) 将厚度为0.05~0.5mm的金属铝或铝合金用细砂纸打磨清洗干净,干燥后,即得到负极片;

(c) 将溶质、溶剂和添加剂按比例在氩气环境的手套箱内配置,静置24小时以上,即得到非水离子电解液;

(d) 最后将上述制备好的正极片、负极片、非水离子电解液在手套箱内组装,得到多离子软包电池或筒状电池。

6. 根据权利要求5所述的一种多离子电池的制备方法,其特征在于,所述导电材料为超级碳、石墨导电剂、炭黑、中间相碳微球中的一种或多种。

7. 根据权利要求5所述的一种多离子电池的制备方法,其特征在于,所述粘结剂为聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯中的一种或两种的混合物。

8. 根据权利要求5所述的一种多离子电池的制备方法,其特征在于,所述正极片中:碳材料所占质量百分比为80~95%,导电材料所占质量百分比为0~10%,粘结剂所占质量百分比为5~10%。

一种多离子电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储能材料与二次电池技术领域,尤其涉及一种多离子电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 众所周知,锂离子电池自日本索尼公司研制成功以来,由于其具有工作电压高、质量轻、比能量大、自放电小、循环寿命长、无记忆效应等突出优点,而备受世人青睐,是21世纪的绿色环保电源。因此很快在电子工业、IT产业、通讯产业等领域获得了广泛应用,也成为电动汽车首选的功力电池之一。目前,高性能锂离子电池电极材料的研究仍是当今电化学、材料科学等众多领域研究的热点。

[0003] 目前锂离子电池正极活性物质主要为氧化钴锂、氧化镍锂、氧化锰锂、氧化钒锂和磷酸铁锂。但是这些活性物质都存在一定缺陷,如 LiNiO_2 在制备过程中很容易形成非化学计量化合物,致使电化学性能不稳定,不耐过充电; LiMn_2O_4 虽然耐过充电,安全性较好,但循环性能差,高温容量衰减快; LiFePO_4 可大电流快速放电且高温性能好,但低温性能差,正极材料振实密度小,等容量的磷酸铁锂电池要大于钴酸锂等锂离子电池,因此在微型电池方面不具有优势; LiCoO_2 由于易于制备、工作电压高、结构比较稳定,是目前大量用于生产锂离子电池的正极材料,但经过长期循环外,层状结构会转变为立方尖晶石结构,结构不稳定,循环性能不好。此外,上述正极材料价格都比较贵,而且对环境造成一定的影响,比如,钴化合物和钒化合物等都有毒性,所以在安全方面也存在一定的隐患。因此,急需开发出一种拥有简单电极材料和高性能的电池。

[0004] 近年来,一种双离子电池被广泛研究,而且大多研究都以碳材料作为电极材料。Read等报道了一种在高电势下基于 Li^+ 和 PF_6^- 离子脱-嵌的双石墨电池,电解液采用1.7 M LiPF_6 FEC-EMC离子电解液,该电池首圈放电比容量达到80 mAh/g,但是循环50圈后其比容量仅剩余56 mAh/g。(文献:Read, J. A., Cresce, A. V., Ervin, M. H., & Xu, K. Dual-graphite chemistry enabled by a high voltage electrolyte. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2), 617-620)。Rothermel等报道了一种基于 Li^+ 和离子电解液中TFSI⁻阴离子共同嵌入-脱出石墨结构的双石墨电池,并且采用亚硫酸乙烯酯作为SEI膜形成添加剂,其比容量稳定在50 mAh/g左右。(文献:Rothermel, S., Meister, P., Schmuelling, G., Fromm, O., Meyer, H. W., Nowak, S., & Placke, T. Dual-graphite cells based on the reversible intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anions from an ionic liquid electrolyte. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10), 3412-3423)。

[0005] 以上研究工作都是采用双石墨作为电池正负极材料,基于阳离子 Li^+ 和一种阴离子(PF_6^- 或TFSI⁻)分别嵌入-脱出正负极材料来进行能量的储存及释放。但是,由于离子电解液的限制以及负极碳材料在离子不断沉积过程中无法全部释放,从而影响到电池的循环性能和储能效果。

发明内容

[0006] 基于目前双离子电池比容量低,循环性能差,本发明提供一种多离子电池,该电池材料便宜易得,具有高比容量,高循环性能和高安全性。

[0007] 本发明提供以下技术方案:

[0008] 一种多离子电池,该电池包括电池正极、负极、非水离子电解液、集流体、隔膜和电池壳,其特征在于,所述正极材料为具有石墨结构的碳材料及其复合物;所述负极材料为金属铝或含铝合金;所述电解液为含有 PF_6^- 和 AlF_4^- 配离子的非水离子电解液。

[0009] 进一步,所述非水离子电解液中包含溶剂、溶质和添加剂;所述溶剂为碳酸甲乙酯和/或碳酸二甲酯;所述溶质为 LiPF_6 和 AlF_3 ;所述添加剂为碳酸亚乙烯酯。

[0010] 进一步,所述溶剂中碳酸甲乙酯的质量含量为0~100%; LiPF_6 的浓度为1~4 mol/L; AlF_3 的质量百分数为溶剂和 LiPF_6 总质量的1~3%;碳酸亚乙烯酯的质量百分数为溶剂和溶质总质量的2~5%。

[0011] 进一步,所述正极材料为具有石墨结构的碳材料,包含微米或纳米级天然石墨、多孔活性炭、高取向石墨、碳纳米管和石墨烯。

[0012] 进一步,所述负极材料为纯度大于90%的金属铝或金属铝与铜、铁、镍、锡、银形成的合金。

[0013] 进一步,所述隔膜为聚丙烯微孔隔膜或聚乙烯微孔隔膜或聚丙烯微孔隔膜/聚乙烯微孔隔膜/聚丙烯微孔隔膜混合三层隔膜。

[0014] 进一步,所述一种多离子电池的制备方法,具体包括以下的制备步骤:

[0015] (a) 将正极所用碳材料、导电材料、粘结剂按照一定比例分别称取并在NMP有机液中搅拌混合均匀,然后均匀地涂抹在集流体金属铝箔上,在60~100 °C的真空烘箱里烘干,即得到正极片;

[0016] (b) 将厚度为0.05~0.5 mm的金属铝或铝合金用细砂纸打磨清洗干净,干燥后,即得到负极片;

[0017] (c) 将溶质、溶剂和添加剂按比例在氩气环境的手套箱内配置,静置24小时以上,即得到非水离子电解液;

[0018] (d) 最后将上述制备好的正极片、负极片、非水离子电解液在手套箱内组装,得到多离子软包电池或筒状电池。

[0019] 进一步,所述导电材料为超级碳、乙炔黑、科琴黑、石墨导电剂、炭黑、中间相碳微球中的一种或多种。

[0020] 进一步,所述粘结剂为聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯中的一种或两种的混合物。

[0021] 进一步,所述正极片中:碳材料所占质量百分比为80~95%,导电材料所占质量百分比为0~10%,粘结剂所占质量百分比为5~10%。

[0022] 本发明有益效果:本发明提出了一种多离子电池,采用具有石墨结构的碳材料及其复合物作为电池正极材料,金属铝或铝合金作为负极材料,含有 PF_6^- 和 AlF_4^- 的配离子作为非水离子电解液,并采用VC作为SEI膜形成添加剂。该电池体系中,由于正极材料具有良好的石墨层状结构,所以有利于离子的嵌入-脱出,从而保证了电池可逆容量和提高了电池的循环性能。此外,由于 AlF_4^- 的存在,进一步保护了负极铝的电化学溶解和防止枝状晶的产生并提高了电池的储能效果和循环性能,其工作电压可达4.0~4.5 V,循环200圈后,比容量

剩余100 mAh/g以上,从而保证了电池的使用寿命和安全性。

附图说明

[0023] 图1为实施例1制备的多离子电池在充放电电流密度分别为200和100 mA/g条件下的首圈充放电曲线;

[0024] 图2为实施例1制备的多离子电池前200圈循环性能图;

[0025] 图3为实施例2制备的多离子电池循环不同圈数交流阻抗曲线;

[0026] 图4为实施例2制备的多离子电池第一圈循环伏安曲线;

[0027] 图5为实施例3制备的多离子电池在充放电电流密度分别为1000和100 mA/g条件下的前三圈充放电曲线。

具体实施方式

[0028] 本发明下面将通过具体实施例进行更详细的描述,但本发明的保护范围并不受限于这些实施例。

[0029] 实施例1

[0030] 正极活性物质为鳞片石墨,导电材料为乙炔黑,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。将三者按照质量比为80:10:10的比例在NMP中混合均匀后制成浆液,然后均匀的涂抹在厚度为20 μm 的集流体铝箔上,最后在60 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱里烘干作为电池正极;负极采用厚度为50 μm 的高纯铝片,用细砂纸打磨清洗干净,干燥后,作为负极;将溶质 LiPF_6 和 AlF_3 、溶剂EMC、添加剂VC在手套箱内配置成3 M LiPF_6 EMC + 2% AlF_3 + 3% VC的离子液体,作为本发明多离子电池的离子电解液;隔膜采用聚丙烯微孔隔膜(PP);将准备好的正极、负极、离子电解液、隔膜等在手套箱内组装成软包多离子电池。静置24小时后,对所制备的多离子电池进行充放电测试,测试电压范围为3.0~5.0 V。如图1和图2所示,该多离子电池放电平台高达4.0~4.5 V,首圈放电比容量高达125 mAh/g,而且有优异的循环性能,循环200圈后其比容量还剩余120 mAh/g左右。

[0031] 实施例2

[0032] 正极活性物质为鳞片石墨,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。将二者按照质量比为90:10的比例在NMP中混合均匀后制成浆液,然后均匀的涂抹在厚度为20 μm 的集流体铝箔上,最后在60 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱里烘干作为电池正极;负极采用厚度为50 μm 的高纯铝片,用细砂纸打磨清洗干净,干燥后,作为负极;将溶质 LiPF_6 和 AlF_3 、溶剂EMC和DMC、添加剂VC在手套箱内配置成4 M LiPF_6 EMC-DMC(volume ratio=1:1)+ 1% AlF_3 + 3% VC的离子液体,作为本发明多离子电池的离子电解液;隔膜采用聚丙烯微孔隔膜(PP);将准备好的正极、负极、离子电解液、隔膜等在手套箱内组装成软包多离子电池。静置24小时后,对所制备的多离子电池进行充放电测试,测试电压范围为3.0~5.0 V。图3为该实施例中多离子电池循环不同圈数交流阻抗曲线,图4为多离子电池第一圈循环伏安曲线,可以看出有明显的两对可逆氧化还原峰。

[0033] 实施例3

[0034] 正极活性物质为碳纳米管,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。将二者按照质量比为90:10的比例在NMP中混合均匀后制成浆液,然后均匀的涂抹在厚度为20 μm 的集流体铝箔上,

最后在60℃的真空烘箱里烘干作为电池正极;负极采用厚度为50 μm的高纯铝片,用细砂纸打磨清洗干净,干燥后,作为负极;将溶质LiPF₆和AlF₃、溶剂EMC和DMC、添加剂VC在手套箱内配置成4 M LiPF₆ EMC-DMC(volume ratio=2:1)+ 1% AlF₃ + 3% VC的离子液体,作为本发明多离子电池的离子电解液;隔膜采用聚乙烯微孔隔膜(PE);将准备好的正极、负极、离子电解液、隔膜等在手套箱内组装成软包多离子电池。静置24小时后,对所制备的多离子电池进行充放电测试,测试电压范围为3.0~5.0 V。图5为该实施例制备的多离子电池在充放电电流密度分别为1000和100 mA/g条件下的前三圈充放电曲线。

[0035] 实施例4

[0036] 正极活性物质为高取向石墨,导电材料为科琴黑,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。将三者按照质量比为85:10:5的比例在NMP中混合均匀后制成浆液,然后均匀的涂抹在厚度为20 μm的集流体铝箔上,最后在60℃的真空烘箱里烘干作为电池正极;负极采用厚度为50 μm的高纯铝片,用细砂纸打磨清洗干净,干燥后,作为负极;将溶质LiPF₆和AlF₃、溶剂EMC和DMC、添加剂VC在手套箱内配置成4 M LiPF₆ EMC-DMC(volume ratio=2:1)+ 1% AlF₃ + 3% VC的离子液体,作为本发明多离子电池的离子电解液;隔膜采用聚丙烯微孔隔膜(PP);将准备好的正极、负极、离子电解液、隔膜等在手套箱内组装成软包多离子电池。静置24小时后,对所制备的多离子电池进行充放电测试,测试电压范围为3.0~5.0 V。

[0037] 实施例5

[0038] 正极活性物质为高取向石墨,导电材料为科琴黑,粘结剂为聚氟乙烯(PTFE)。将三者按照质量比为85:10:5的比例在NMP中混合均匀后制成浆液,然后均匀的涂抹在厚度为20 μm的集流体铝箔上,最后在60℃的真空烘箱里烘干作为电池正极;负极采用厚度为50 μm的高纯铝片,用细砂纸打磨清洗干净,干燥后,作为负极;将溶质LiPF₆和AlF₃、溶剂EMC、添加剂VC在手套箱内配置成3 M LiPF₆ EMC + 2% AlF₃ + 3% VC的离子液体,作为本发明多离子电池的离子电解液;隔膜采用PP/PE/PP混合三层隔膜;将准备好的正极、负极、离子电解液、隔膜等在手套箱内组装成软包多离子电池。静置24小时后,对所制备的多离子电池进行充放电测试,测试电压范围为3.0~5.0 V。

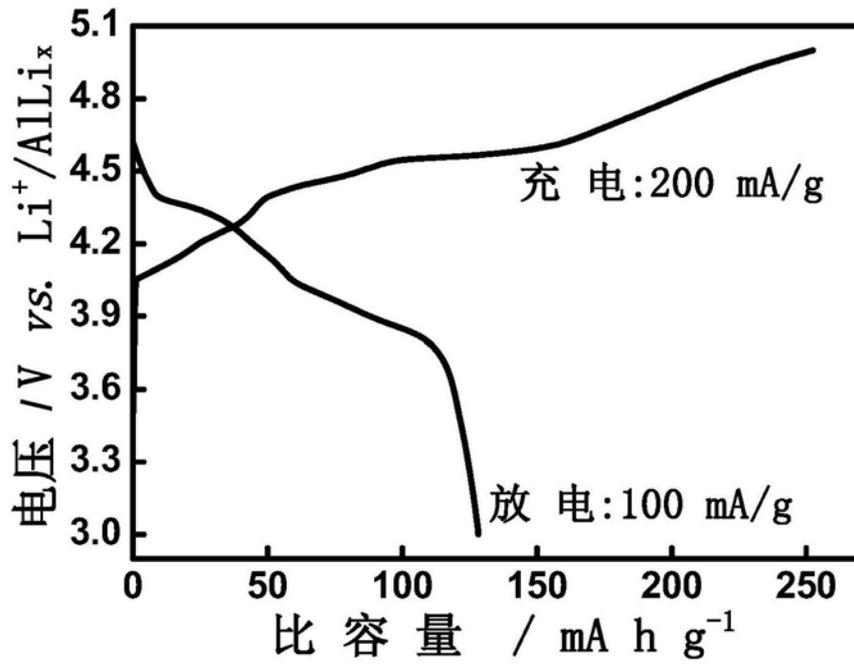


图1

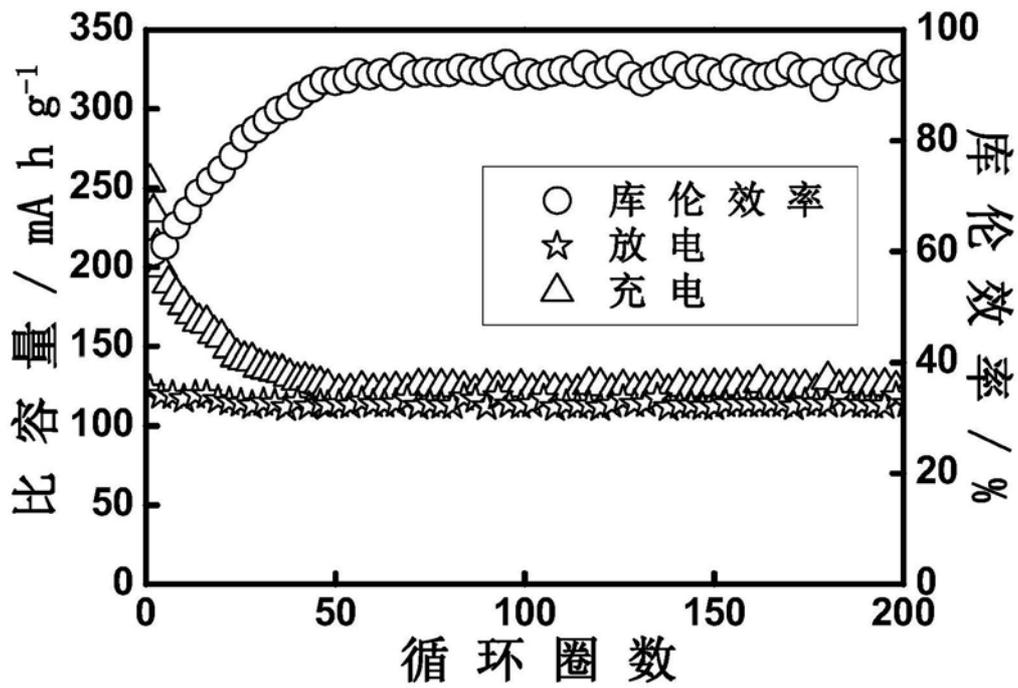


图2

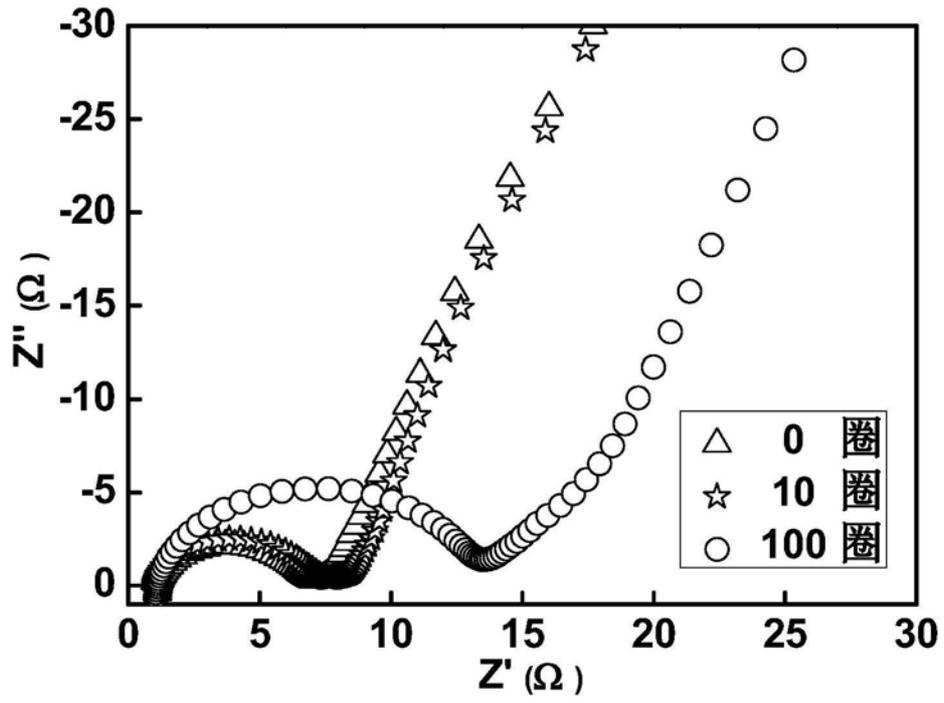


图3

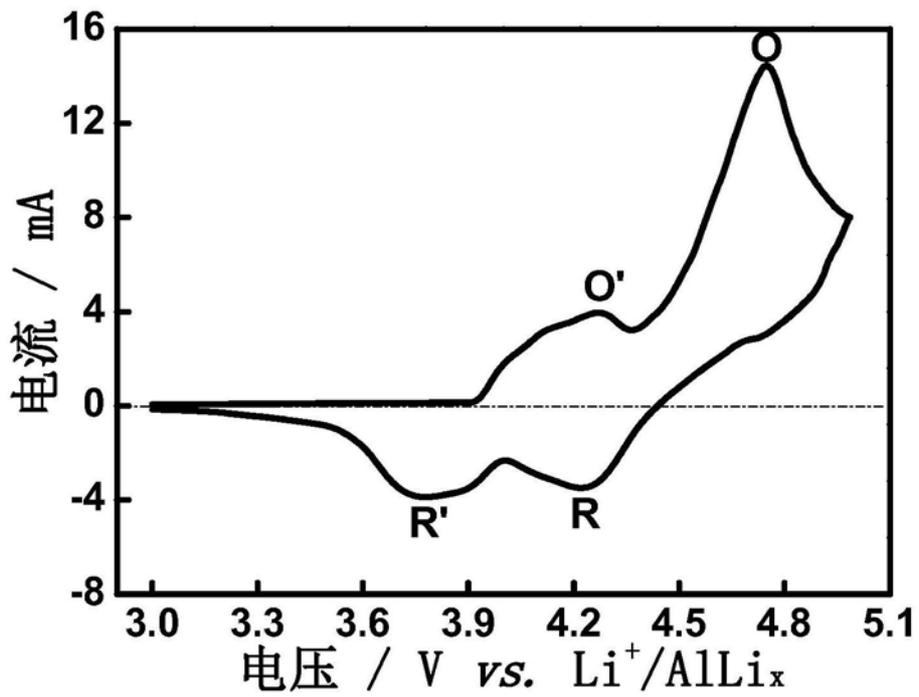


图4

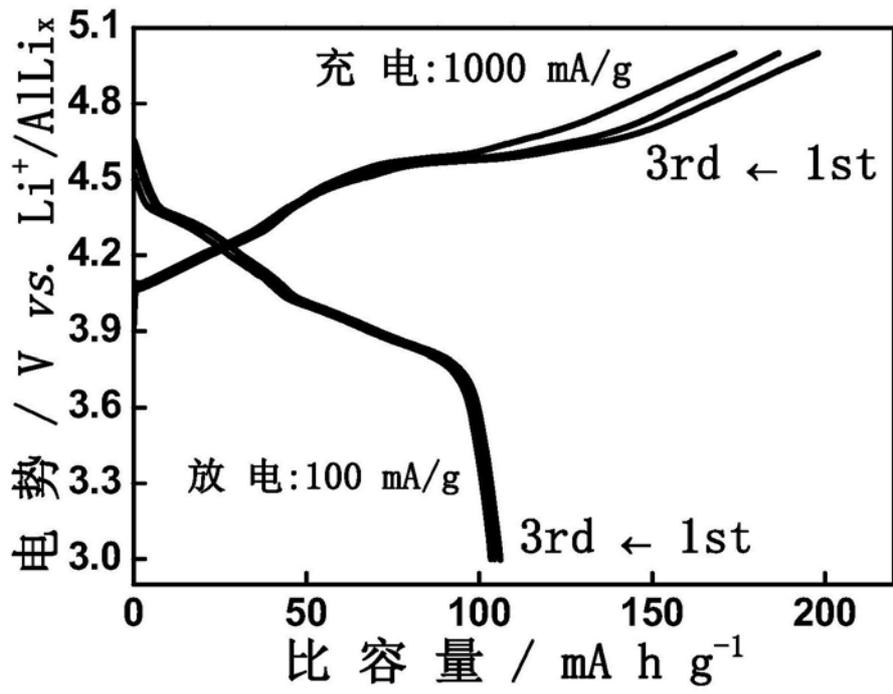


图5