



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960959 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(21)申请号 201710234997.0

H01M 10/42(2006.01)

(22)申请日 2017.04.12

H01M 10/0525(2010.01)

G01B 32/20(2017.01)

(71)申请人 上海德朗能动力电池有限公司

地址 201406 上海市奉贤区金钱公路3492号

申请人 德朗能(张家港)动力电池有限公司
宁波奉化德朗能动力电池有限公司

(72)发明人 赵前永 赵文娟 梁海涛 张静
张茜 陈瑶 高学锋 吴江峰

(74)专利代理机构 上海沪慧律师事务所 31311
代理人 朱九皋

(51)Int.Cl.

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种锂离子电池负极及锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池负极,它由集流体和涂敷在该集流体上的负极材料构成,所述负极材料由石墨类活性物质、导电剂、粘结剂和添加剂组成;所述添加剂首次充电的锂离子接收能力为所述石墨类活性物质的2倍以上,其添加量为所述石墨类活性物质的0.2wt%-4wt%。相应地,本发明还提供一种应用上述锂离子电池负极的锂离子电池。本发明可以减少负极的用量并提高电池的设计容量。所述添加剂使用首周充放电效率小于50%的物质,可以将其所吸收的锂离子大部分固定、不参与后续的充放电循环,从而减轻或消除所述添加剂的体积反复膨胀收缩现象,改善由此导致的电极结构破坏,具有更好的循环寿命特性。

1. 一种锂离子电池负极, 由集流体和涂敷在该集流体上的负极材料构成, 所述负极材料由石墨类活性物质、导电剂、粘结剂和添加剂组成; 其特征在于: 所述添加剂首次充电的锂离子接收能力为所述石墨类活性物质的2倍以上, 其添加量为所述石墨类活性物质的0.2wt%-4wt%。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池负极, 其特征在于: 所述添加剂对锂离子首周充放电效率小于50%。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子电池负极, 其特征在于: 所述添加剂为硅、硅氧化物、锡、锡氧化物、过渡金属氧化物中的一种或数种。

4. 根据权利要求3所述的锂离子电池负极, 其特征在于: 所述的硅氧化物为氧化亚硅、多氧化硅中的一种或几种。

5. 根据权利要求3所述的锂离子电池负极, 其特征在于: 所述的锡氧化物为氧化亚锡、二氧化锡中的一种或几种。

6. 根据权利要求3所述的锂离子电池负极, 其特征在于: 所述的过渡金属氧化物为铁的氧化物、钴的氧化物、镍的氧化物、钨的氧化物、钛的氧化物、钒的氧化物、锰的氧化物、铜的氧化物中的一种或几种。

7. 一种锂离子电池, 其特征在于: 它采用如权利要求1至6中任一项所述的锂离子电池负极。

一种锂离子电池负极及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,涉及一种锂离子电池负极及锂离子电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子产品的普及以及对环境保护要求的提高,锂离子电池在可携带电子产品、电动工具、储能以及电动汽车等领域获得了广泛的应用。出于对电池性价比的追求,正极材料正逐步由过去的钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等逐步转向为比能量更高、瓦时成本更低的镍钴铝或镍钴锰三元系列材料。

[0003] 石墨类活性物质具有安全性好、性能可靠和成本低廉的优势,是最常用的锂离子电池负极材料。

[0004] 由于三元系列正极材料首周充放电效率偏低,如果与首周充放电效率较高的石墨负极匹配,需要比使用钴酸锂等正极材料时高6-10个百分点的负极过量比才能防止充电过程中在负极表面析锂形成锂枝晶(锂枝晶易刺穿隔膜引起电池内部短路,严重影响锂离子电池的安全性能)。而较高的负极过量比,不仅浪费负极材料,而且多余的无效负极在电池中占据较大体积,使得电池整体设计容量偏低。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对上述现有技术中的不足,提供一种锂离子电池负极及采用该锂离子电池负极的锂离子电池。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种锂离子电池负极,它由集流体和涂敷在该集流体上的负极材料构成,所述负极材料由石墨类活性物质、导电剂、粘结剂和添加剂组成;所述添加剂首次充电的锂离子接收能力为所述石墨类活性物质的2倍以上,其添加量为所述石墨类活性物质的0.2wt%-4wt%。

[0008] 进一步地,所述添加剂对锂离子首周充放电效率小于50%。

[0009] 进一步地,所述添加剂为硅、硅氧化物、锡、锡氧化物、过渡金属氧化物中的一种或数种。

[0010] 进一步地,所述的硅氧化物为氧化亚硅、多氧化硅中的一种或几种。

[0011] 进一步地,所述的锡氧化物为氧化亚锡、二氧化锡中的一种或几种。

[0012] 进一步地,所述的过渡金属氧化物为铁的氧化物、钴的氧化物、镍的氧化物、钨的氧化物、钛的氧化物、钒的氧化物、锰的氧化物、铜的氧化物中的一种或几种。

[0013] 一种锂离子电池,它采用如上述方案中的锂离子电池负极。

[0014] 本发明的有益效果在于:

[0015] 1、当所述锂离子电池负极与三元材料一类的低首周效率正极组成电池时,化成过程中首周充电期间,所述添加剂可以接受比石墨类活性物质更多的由正极迁移来的锂离子,从而即便是在较小的负极过量比条件下也不会产生析锂,因此可以减少负极的用量并

提高电池的设计容量。

[0016] 2、所述的添加剂的添加量为所述石墨类活性物质的0.2wt%-4wt%；如果添加量太少，由于其吸收正极迁移过来锂离子的比例太少，从而使得降低负极设计过量比的效果不大；如果添加量太大，由于添加剂本身也占据空间，从而使得提高电池设计容量的效果不大。

[0017] 3、由于所述添加剂本身可能也是具有锂离子插入/脱出能力的活性材料，如果在电池的充放电过程添加剂中的锂离子也参与插入/脱出，将可能引起所述添加剂随锂离子的出入体积反复膨胀收缩，从而导致电极结构受到破坏。因此所述添加剂使用首周充放电效率小于50%的物质，可以将其所吸收的锂离子大部分固定、不参与后续的充放电循环，从而减轻或消除所述添加剂的体积反复膨胀收缩现象，改善由此导致的电极结构破坏，具有更好的循环寿命特性。

具体实施方式

[0018] 本发明公开了一种锂离子电池负极，它由集流体和涂敷在该集流体上的负极材料构成，所述负极材料由石墨类活性物质、导电剂、粘结剂和添加剂组成；所述添加剂首次充电的锂离子接收能力为所述石墨类活性物质的2倍以上，其添加量为所述石墨类活性物质的0.2wt%-4wt%。

[0019] 作为优选方案，所述添加剂对锂离子首周充放电效率小于50%。

[0020] 作为优选方案，所述添加剂为硅、硅氧化物、锡、锡氧化物、过渡金属氧化物中的一种或数种。

[0021] 作为优选方案，所述的硅氧化物为氧化亚硅、多氧化硅中的一种或几种。

[0022] 作为优选方案，所述的锡氧化物为氧化亚锡、二氧化锡中的一种或几种。

[0023] 作为优选方案，所述的过渡金属氧化物为铁的氧化物、钴的氧化物、镍的氧化物、钨的氧化物、钛的氧化物、钒的氧化物、锰的氧化物、铜的氧化物中的一种或几种。

[0024] 一种锂离子电池，它采用如上述方案中的锂离子电池负极。

[0025] 下面结合具体实施例及对比例详细说明本发明的内容。

[0026] 实施例1（本实施例中所述添加剂的添加量约为所述石墨类活性物质的1wt%）

[0027] 锂离子电池负极的制作：

[0028] 在550mL纯水中加入5.4gCMC，充分搅拌溶解；加入4.5g导电炭黑搅拌30分钟；加入445.5g市售人造石墨（容量355mAh/g，首周效率94%），4.5g市售氧化亚硅粉末（半电池实测首次充电容量2380mAh/g，首周效率33.7%），搅拌60分钟；加入18g固含量50%的SBR乳液，搅拌30分钟。将得到的浆料涂布在厚度10微米的铜箔上面，80度烘箱烘干，涂布增重为220g/m²（两面）。

[0029] 按密度1.6进行压实，裁成57mm的宽度。

[0030] 18650锂离子电池的制作：

[0031] 在350mL NMP中加入12g PVDF，充分搅拌溶解；加入12g导电炭黑搅拌30分钟；加入800g市售NMC622三元正极材料（容量165mAh/g，首周效率89%），搅拌100分钟。

[0032] 将得到的浆料涂布在厚度20微米的铝箔上面，120度烘箱烘干，涂布增重按负极石墨材料对应容量：正极三元材料对应容量=1.06计算。

- [0033] 按压实密度3.5压实,裁成宽度56mm。
- [0034] 隔膜采用16微米厚度、60mm宽度、孔隙率45%的PE微孔隔膜。
- [0035] 将正极、负极介于隔膜进行卷绕,然后装入内径17.4mm、外径18.0mm、高度65.0的钢壳中,正负极的长度按对钢壳内径92%的装配松紧度进行裁切。
- [0036] 注入5g 1mol/L LiPF₆+1%VC的电解液(溶剂EC:EMC:DEC=1:1:1)。
- [0037] 装上18650锂离子电池的盖帽,然后进行封口密闭。
- [0038] 搁置2小时后,以500mA、4.20V(50mA截止)CCCV充电,500mA、2.75V恒流放电进行化成,制得18650锂离子电池。
- [0039] 实施例2(本实施例中所述添加剂的添加量约为所述石墨类活性物质的2wt%)
- [0040] 锂离子电池负极的制作:
- [0041] 在550mL纯水中加入5.4gCMC,充分搅拌溶解;加入4.5g导电炭黑搅拌30分钟;加入441g市售人造石墨(容量355mAh/g,首周效率94%),9g市售市售二氧化锡SnO₂(半电池实测首充容量1350mAh,首周效率31%)粉末,搅拌60分钟;加入18g固含量50%的SBR乳液,搅拌30分钟。将得到的浆料涂布在10微米厚度的铜箔上面,80度烘箱烘干,涂布增重为220g/m²(两面)。
- [0042] 按密度1.6进行压实,裁成57mm的宽度。
- [0043] 18650锂离子电池的制作:
- [0044] 步骤同实施例1。
- [0045] 实施例3(本实施例中所述添加剂的添加量约为所述石墨类活性物质的0.5wt%)
- [0046] 锂离子电池负极的制作:
- [0047] 在550mL纯水中加入5.4gCMC,充分搅拌溶解;加入4.5g导电炭黑搅拌30分钟;加入447.7g市售人造石墨(容量355mAh/g,首周效率94%),2.3g市售氧化亚硅粉末(半电池实测首次充电容量2380mAh/g,首周效率28.7%),搅拌60分钟;加入18g固含量50%的SBR乳液,搅拌30分钟。将得到的浆料涂布在10微米厚度的铜箔上面,80度烘箱烘干,涂布增重为220g/m²(两面)。
- [0048] 按密度1.6进行压实,裁成57mm的宽度。
- [0049] 18650锂离子电池的制作:
- [0050] 在350mL NMP中加入12g PVDF,充分搅拌溶解;加入12g导电炭黑搅拌30分钟;加入800g市售NMC622三元正极材料(容量165mAh/g,首周效率89%),搅拌100分钟。
- [0051] 将得到的浆料涂布在20微米厚度的铝箔上面,120度烘箱烘干,涂布增重按负极石墨材料对应容量:正极三元材料对应容量=1.09计算。裁成56mm的宽度。
- [0052] 隔膜采用16微米厚度、60mm宽度、孔隙率45%的PE微孔隔膜。
- [0053] 将正极、负极介于隔膜进行卷绕,然后装入内径17.4mm、外径18.0mm、高度65.0的钢壳中,正负极的长度按对钢壳内径92%的装配松紧度进行裁切。
- [0054] 注入5g 1mol/L LiPF₆+1%VC的电解液(溶剂EC:EMC:DEC=1:1:1)。
- [0055] 装上18650电池的盖帽,然后进行封口密闭。
- [0056] 搁置2小时后,以500mA、4.20V(50mA截止)CCCV充电,500mA、2.75V恒流放电进行化成,制得18650锂离子电池。
- [0057] 实施例4:(本实施例中所述添加剂的添加量约为所述石墨类活性物质的4wt%)

[0058] 锂离子电池负极的制作:

[0059] 在550mL纯水中加入5.4gCMC,充分搅拌溶解;加入4.5g导电炭黑搅拌30分钟;加入432g市售人造石墨(容量355mAh/g,首周效率94%),18g市售氧化亚镍粉末(实测首次充电容量980mAh/g,首周效率38.1%),搅拌60分钟;加入18g固含量50%的SBR乳液,搅拌30分钟。将得到的浆料涂布在10微米厚度的铜箔上面,80度烘箱烘干,涂布增重为220g/m²(两面)。

[0060] 按密度1.6进行压实,裁成57mm的宽度。

[0061] 18650锂离子电池的制作:

[0062] 步骤同实施例1。

[0063] 实施例5:(本实施例中所述添加剂的添加量约为所述石墨类活性物质的0.2wt%)

[0064] 锂离子电池负极的制作:

[0065] 在550mL纯水中加入5.4gCMC,充分搅拌溶解;加入4.5g导电炭黑搅拌30分钟;加入450g市售人造石墨(容量355mAh/g,首周效率94%),0.9g市售微米级金属硅粉末(实测首次充电容量2930mAh/g,首周效率28.1%),搅拌60分钟;加入18g固含量50%的SBR乳液,搅拌30分钟。将得到的浆料涂布在10微米厚度的铜箔上面,80度烘箱烘干,涂布增重为220g/m²(两面)。

[0066] 按密度1.6进行压实,裁成57mm的宽度。

[0067] 18650锂离子电池的制作:

[0068] 步骤同实施例1。

[0069] 对比例1:

[0070] 锂离子电池负极制作:

[0071] 在550mL纯水中加入5.4gCMC,充分搅拌溶解;加入4.5g导电炭黑搅拌30分钟;加入450g市售人造石墨(容量355mAh/g,首周效率94%),搅拌60分钟;加入18g固含量50%的SBR乳液,搅拌30分钟。将得到的浆料涂布在10微米厚度的铜箔上面,80度烘箱烘干,涂布增重为220g/m²(两面)。

[0072] 按密度1.6进行压实,裁成57mm的宽度。

[0073] 18650锂离子电池制作:

[0074] 在350mL NMP中加入12g PVDF,充分搅拌溶解;加入12g导电炭黑搅拌30分钟;加入800g市售NMC622三元正极材料(容量165mAh/g,首周效率89%),搅拌100分钟。

[0075] 将得到的浆料涂布在20微米厚度的铝箔上面,120度烘箱烘干,涂布增重按负极石墨材料对应容量:正极三元材料对应容量=1.15计算。裁成宽度56mm的宽度。

[0076] 隔膜采用16微米厚度、60mm宽度、孔隙率45%的PE微孔隔膜。

[0077] 将正极、负极介于隔膜进行卷绕,然后装入内径17.4mm、外径18.0mm、高度65.0的钢壳中,正负极的长度按对钢壳内径92%的装配松紧度进行裁切。

[0078] 注入5g 1mol/L LiPF₆+1%VC的电解液(溶剂EC:EMC:DEC=1:1:1)。

[0079] 装上18650电池的盖帽,然后进行封口密闭。

[0080] 搁置2小时后,以500mA、4.20V(50mA截止)CCCV充电,500mA、2.75V恒流放电进行化成,制得18650锂离子电池。

[0081] 对比例2:

[0082] 锂离子电池负极的制作:

[0083] 在550mL纯水中加入5.4gCMC,充分搅拌溶解;加入4.5g导电炭黑搅拌30分钟;加入450g市售人造石墨(容量355mAh/g,首周效率94%),搅拌60分钟;加入18g固含量50%的SBR乳液,搅拌30分钟。将得到的浆料涂布在10微米厚度的铜箔上面,80度烘箱烘干,涂布增重为220g/m²(两面)。

[0084] 按密度1.6进行压实,裁成57mm的宽度。

[0085] 18650锂离子电池制作:

[0086] 在350mL NMP中加入12g PVDF,充分搅拌溶解;加入12g导电炭黑搅拌30分钟;加入800g市售NMC622三元正极材料(容量165mAh/g,首周效率89%),搅拌100分钟。

[0087] 将得到的浆料涂布在20微米厚度的铝箔上面,120度烘箱烘干,涂布增重按负极石墨材料对应容量:正极三元材料对应容量=1.06计算。裁成56mm的宽度。

[0088] 隔膜采用16微米厚度、60mm宽度、孔隙率45%的PE微孔隔膜。

[0089] 将正极、负极介于隔膜进行卷绕,然后装入内径17.4mm、外径18.0mm、高度65.0的钢壳中,正负极的长度按对钢壳内径92%的装配松紧度进行裁切。

[0090] 注入5g 1mol/L LiPF₆+1%VC的电解液(溶剂EC:EMC:DEC=1:1:1)。

[0091] 装上18650电池的盖帽,然后进行封口密闭。

[0092] 搁置2小时后,以500mA、4.20V(50mA截止)CCCV充电,500mA、2.75V恒流放电进行化成,制得对比例2电池。

[0093] 将实施例1-4和对比例1-2中制得的18650锂离子电池以500mA、4.20V(50mA截止)CCCV充电,500mA、2.75V恒流放电测试容量。然后分别解体观察负极是否出现析锂现象。

[0094] 另取上述各实施例、对比例中制得的18650锂离子电池在室温条件下以1300mA 4.2V(50mA截止)CCCV充电,1300mA 2.75V放电,循环100周,计算电池容量保持率。

[0095] 结果如下表所示:

[0096]

	负极石墨对 正极过量比	500mA 充放 电放电容 量/mAh	1300mA 充放电循环 100 周容量保持率/%	负极是否析 锂
实施例 1	1.06	2637	98.3	否
实施例 2	1.06	2610	98.6	否
实施例 3	1.08	2614	98.1	否
实施例 4	1.06	2587	98.3	否
实施例 5	1.09	2602	98.1	否
对比例 1	1.15	2551	97.9	否
对比例 2	1.06	2640	88.2	是

[0097] 由上表可以看出,与目前的常规石墨负极方案、负极过量比1.15的对比例1比较,实施例1-5在保持循环寿命和负极不析锂的前提下可以获得更高的容量;如果常规石墨负极采用1.06的负极过量比(对比例2),则在负极会产生析锂现象,且循环性能很差。

[0098] 综上所述,本发明可以有效提高石墨负极配合低首周效率的正极(如三元材料正极)制得电池的容量而保持循环特性和安全特性不会劣化,具有明显的经济价值。

[0099] 本发明的实施方式简便、成本低廉、易于工业化生产。

[0100] 以上对本发明的描述和应用是说明性的,并非想将本发明的范围限制在上述实施例中。在不脱离本发明范围和精神的情况下,可以对这里所披露的实施例进行其它变形和改变。