



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112014366 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 02

(21) 申请号 202010803629.5

(22) 申请日 2020.08.11

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112014366 A

(43) 申请公布日 2020.12.01

(73) 专利权人 国联汽车动力电池研究院有限责
任公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发
区兴科东大街11号

(72) 发明人 王仁念 吴帅锦 张强 杨嫚
李宁 庞静 王建涛

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限
公司 11002

专利代理师 盛大文

(51) Int. Cl.

G01N 21/64 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103803511 A, 2014.05.21

CN 105277520 A, 2016.01.27

CN 105806885 A, 2016.07.27

CN 109459463 A, 2019.03.12

CN 110031490 A, 2019.07.19

CN 110031498 A, 2019.07.19

CN 110987711 A, 2020.04.10

CN 111024681 A, 2020.04.17

CN 111426724 A, 2020.07.17

US 2007121113 A1, 2007.05.31

US 2009029870 A1, 2009.01.29

US 2015263341 A1, 2015.09.17

US 2019361015 A1, 2019.11.28

US 5849486 A, 1998.12.15

WO 2016041383 A1, 2016.03.24

王苏畛等. 聚电解质溶液中2.6-ANS探针的
荧光谱研究.《化学研究与应用》.1990,第32-35
页.

曹笃盟等. 锂离子电池正极材料热稳定性研
究进展.《材料导报》.2003,第51-53页.

李文进等. Mn⁴⁺掺杂对高镍三元正极材料
LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O₂电化学性能的影响.《
第五届全国储能科学与技术大会》.2018,第68
页.

审查员 任宇琛

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

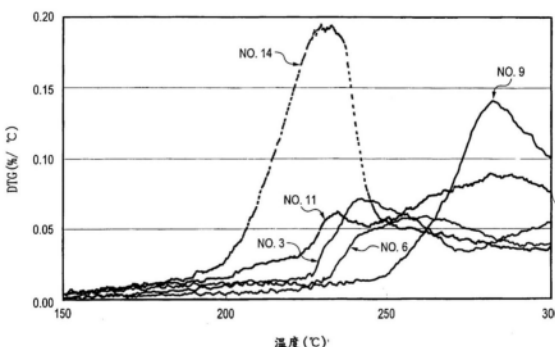
(54) 发明名称

一种鉴定正极材料稳定性的方法

(57) 摘要

本发明涉及电池技术领域,尤其涉及一种鉴
定正极材料稳定性的方法;所述方法包括:对电
池的正极极片进行拆解,将所述正极极片与含有
单态氧分子荧光探针分子的电解液混合后进行
荧光光谱测试,得到特征波长荧光强度值 K_{Tx} ;将
含有单态氧分子荧光探针分子和光敏剂的氧气
饱和电解液进行光照,至溶解氧消耗完毕后,进
行荧光光谱测试,得到温度矫正因子 k_{Tx} ,其中,
所述温度矫正因子 k_{Tx} 为:以25℃为基准,不同温
度下的特征波长荧光强度与25℃下的特征波长
荧光强度的比值。按照上述方法能够鉴定正极材
料在电解液存在的情况下的稳定性,即在与实际

电池应用环境相同的条件下测试电池正极材料
的稳定性,大幅度降低了鉴定误差。



1. 一种鉴定正极材料稳定性的方法,其特征在于,包括:

对电池的正极极片进行拆解,将所述正极极片与含有单态氧分子荧光探针分子的电解液混合后进行荧光光谱测试,得到特征波长荧光强度值 K_{Tx} ;

将含有单态氧分子荧光探针分子和光敏剂的氧气饱和电解液进行光照,至溶解氧消耗完毕后,进行荧光光谱测试,得到温度矫正因子 k_{Tx} ;

根据所述温度矫正因子 k_{Tx} 对所述特征波长荧光强度值 K_{Tx} 进行矫正、以获得对应温度下矫正荧光光谱;

其中,所述温度矫正因子 k_{Tx} 为:以25℃为基准,不同温度下的特征波长荧光强度与25℃下的特征波长荧光强度的比值。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述单态氧分子荧光探针分子为单重态氧传感器绿色试剂、9,10-二甲基蒽及其衍生物、6-硫代鸟嘌呤中的一种或几种。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述单态氧分子荧光探针分子为6-硫代鸟嘌呤。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,所述正极极片与所述含有单态氧分子荧光探针分子的电解液的质量体积比为3~40:1mg/mL;其中,所述电解液中单态氧分子荧光探针分子的浓度为0.5~20 μ M/L。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,所述光敏剂为玫瑰红;所述氧气饱和电解液中单态氧分子荧光探针分子的浓度为0.5~20 μ M/L,光敏剂的浓度为0.5~2mM/L。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述荧光光谱测试时,以2~10℃/min的速率从25℃开始升温,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,预先将所述电池充电至标称截止电压后,再进行正极极片的拆解。

8. 根据权利要求1或7所述的方法,其特征在于,所述电池的正极材料为钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰锂、镍钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、富锂锰基材料中的一种或几种,电解液为有机电解液。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在进行荧光光谱测试之前的操作均在手套箱内完成。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述矫正荧光光谱中,特征波长对应的温度为正极材料发生反应的温度 T_m ,特征波长对应的荧光强度不变时所对应的温度为正极材料发生反应的峰值温度 T_{pm} 。

一种鉴定正极材料稳定性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,尤其涉及一种鉴定正极材料稳定性的方法。

背景技术

[0002] 近年来,能源危机和环境问题日趋严峻,新能源的开发和利用受到研究人员的重视。锂离子电池因其高比能、长循环、环境友好等优点被广泛应用于电动汽车、储能设备、以及移动电子设备等领域。高比能锂离子开发是延长新能源汽车续航里程的重要途径,但随着单体电池比能量的提升,电池安全问题也日趋严峻。高比容量正极材料稳定性被认为是影响电池安全性能的重要因素之一,如三元正极材料、富锂锰基正极材料等,在高温时会释放极其活泼的单态氧分子,并与电解液发生剧烈反应,在产生大量热的同时生成助燃剂氧气分子,严重影响电池安全性能;因此,开发稳定的高比容正极材料是解决电池安全问题重要途径之一;同时,鉴定正极材料稳定性对正极材料开发和电池开发均有着重要的意义。

[0003] CN1391297A公开了一种锂二次电池用正极材料及其制造方法,其中包含鉴定正极材料稳定性的方法;该方法包含对充电的正极材料进行DTG(Derivative Thermogravimetry,对热重曲线的温度进行一次微分后做曲线)测试,如图1所示,根据DTG曲线中正极材料温度变化的高低判定正极材料的稳定性,温度越高,正极材料越稳定。但是,上述鉴定方法主要采用正极材料在加热情况下热和重量变化方式,从而确定正极材料发生的变化;具体地,对充电的正极极片进行DTG测试,制样过程中电解液挥发量对材料稳定性测试影响较大,且未考虑电解液对充电态正极材料稳定性的影响,并不能说明实际电池中充电态正极材料稳定性。

[0004] CN110031498A公开了一种正极材料热稳定性的测试方法,如图2所示,包括:对电池的正极极片进行解剖,在所述正极极片的某一位置取极片粉料;分别称取多份所述极片粉料,并分别放入多个坩埚内,形成多个待测样品;在每个所述坩埚中加入电解液,将多个所述坩埚封口,利用示差扫描量热法进行测试,对测得的谱图中的放热峰面积进行积分计算,得出每个所述放热峰的放热量,从而实现对正极材料热稳定性的鉴定。但是,上述测试方法也主要采用正极材料在加热情况下热和重量变化方式,从而确定正极材料发生的变化;具体地,虽然上述测试方法向坩埚中添加一定比例的电解液进行差示扫描热分析测试,但测试过程中坩埚并非密封体系,在加热过程中,电解液部分成分挥发,进而导致正极材料稳定性测试误差较大,不能反映实际电池环境中的正极材料稳定性。此外,该方法测试设备昂贵,因升温和降温导致测试时间长,需要一直通气(氮气或氧气等),测试影响因素多(如升温速率、气流速、样品量等)。

[0005] 目前,尚未报道能够直接鉴定正极材料在电池实际环境中稳定性的方法。

[0006] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0007] 针对现有技术存在的不足,本发明提供一种鉴定正极材料稳定性的方法;该方法

能够直接鉴定正极材料在电池实际应用环境中的稳定性,其测试结果更佳准确。

[0008] 具体而言,所述方法包括:

[0009] 对电池的正极极片进行拆解,将所述正极极片与含有单态氧分子荧光探针分子的电解液混合后进行荧光光谱测试,得到特征波长荧光强度值 K_{Tx} ;

[0010] 将含有单态氧分子荧光探针分子和光敏剂的氧气饱和电解液进行光照,至溶解氧消耗完毕后,进行荧光光谱测试,得到温度矫正因子 k_{Tx} ,

[0011] 其中,所述温度矫正因子 k_{Tx} 为:以25℃为基准,不同温度下的特征波长荧光强度与25℃下的特征波长荧光强度的比值。

[0012] 本发明研发发现,将高脱锂态正极极片与与含有单态氧分子荧光探针分子的电解液混合进行程序升温荧光光谱测试,将含有单态氧分子荧光探针分子和光敏剂的氧气饱和电解液中溶解氧消耗完毕后进行程序升温荧光光谱测试,按照上述方法能够鉴定正极材料在电解液存在的情况下的稳定性,大幅度降低了鉴定误差。

[0013] 本发明还进一步探究了单态氧分子荧光探针分子和光敏剂的最佳选择,具体如下:

[0014] 作为优选,所述单态氧分子荧光探针分子为单重态氧传感器绿色试剂(Singlet Oxygen Sensor Green reagent, SOSG)、9,10-二甲基蒽及其衍生物(9,10-dimethylantracene, DMA)、6-硫代鸟嘌呤(6-TG)中的一种或几种;优选为6-硫代鸟嘌呤(尤为理想)。

[0015] 进一步地,所述正极极片与所述含有单态氧分子荧光探针分子的电解液的质量体积比为3~40:1mg/mL;其中,所述电解液中单态氧分子荧光探针分子的浓度为0.5~20 μ M/L(1 μ M/L尤为理想)。

[0016] 作为优选,所述光敏剂为玫瑰红(Rose Bengal, RB);所述氧气饱和电解液中单态氧分子荧光探针分子的浓度为0.5~20 μ M/L(1 μ M/L尤为理想),光敏剂的浓度为0.5~2mM/L(1mM/L尤为理想)。

[0017] 此外,本发明还探究了荧光光谱测试的条件,具体为:当所述荧光光谱测试时,以2~10℃/min的速率从25℃开始升温,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化。

[0018] 在上述技术方案中,用于测试的荧光光谱仪具有恒温样品池,其温度范围为-40~350℃。

[0019] 作为优选,预先将所述电池充电至标称截止电压后,再进行正极极片的拆解。

[0020] 进一步地,所述电池的正极材料为钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰锂、镍钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、富锂锰基材料中的一种或几种,电解液为有机电解液。

[0021] 作为优选,在进行荧光光谱测试之前的操作均在手套箱内完成。

[0022] 本发明中,所述方法还包括根据所述温度矫正因子 k_{Tx} 对所述特征波长荧光强度值 K_{Tx} 进行矫正、以获得对应温度下矫正荧光光谱的步骤。

[0023] 具体而言,所述矫正荧光光谱中,特征波长对应的温度为正极材料发生反应的温度 T_m ,特征波长对应的荧光强度不变时所对应的温度为正极材料发生反应的峰值温度 T_{pm} 。

[0024] 本发明中,所述温度矫正因子 k_{Tx} 可作为标准物用于其他正极材料稳定性鉴定中。

[0025] 本发明的技术效果:

[0026] 本发明的方法通过光谱法鉴定正极材料的稳定性,即在与实际电池应用环境相同

的条件下测试电池正极材料的稳定性,克服了现有常规测试方法忽略电解液对正极材料稳定性负面影响而引起的测试误差大、测试耗时长、成本高等问题;该方法成本更低、结果更真实、准确,对开发高稳定性正极材料和高安全电池有重要的指导意义。

附图说明

[0027] 图1为CN1391297A中DTG测试曲线。

[0028] 图2为CN110031498A中正极材料热稳定性的测试方法流程图。

[0029] 图3为荧光光谱采集示意图;

[0030] 图中:410、激发光源;420、恒温样品池;421、耐高压密封盖;422、耐高压光学比色皿;430、光谱仪。

[0031] 图4为实施例1的矫正荧光光谱图。

具体实施方式

[0032] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例提供一种鉴定正极材料稳定性的方法,如图3所示,具体如下:

[0035] (1) 正极材料选用镍钴锰材料(镍88%),选取有机电解液制备电池并充电至满电标称电压4.3V;

[0036] (2) 手套箱中配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的电解液3mL于耐高压光学比色皿中;

[0037] (3) 手套箱中拆解电池,取出正极极片10mg置于步骤(2)中的耐高压光学比色皿中,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池中;

[0038] (4) 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到特征波长荧光强度值 K_{T_x} ;

[0039] (5) 配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的氧气饱和电解液3mL于另外一个耐高压光学比色皿,添加 $1\text{mM}/\text{L}$ 的RB,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池,采用532nm激光光照5min,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到温度矫正因子 k_{T_x} ;

[0040] (6) 根据所述温度矫正因子 k_{T_x} 对所述特征波长荧光强度值 K_{T_x} 进行矫正、以获得对应温度下矫正荧光光谱;如图4所示, $T_m=150^\circ\text{C}$, $T_{pm}=170^\circ\text{C}$ 。

[0041] 实施例2

[0042] 本实施例提供一种鉴定正极材料稳定性的方法,如图3所示,具体如下:

[0043] (1) 正极材料选用镍钴锰(镍80%)材料,选取有机电解液制备电池并充电至满电标称电压4.3V;

[0044] (2) 手套箱中配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的电解液3mL于耐高压光学比色皿中;

[0045] (3) 手套箱中拆解电池,取出正极极片10mg置于步骤(2)中的耐高压光学比色皿中,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池中;

[0046] (4) 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信

号不再变化,得到特征波长荧光强度值 K_{Tx} ;

[0047] (5) 配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的氧气饱和电解液 3mL 于另外一个耐高压光学比色皿,添加 $1\text{mM}/\text{L}$ 的RB,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池,采用 532nm 激光光照 5min ,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到温度校正因子 k_{Tx} ;

[0048] (6) 根据所述温度校正因子 k_{Tx} 对所述特征波长荧光强度值 K_{Tx} 进行校正、以获得对应温度下校正荧光光谱; $T_m = 195^\circ\text{C}$, $T_{pm} = 230^\circ\text{C}$ 。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例提供一种鉴定正极材料稳定性的方法,如图3所示,具体如下:

[0051] (1) 正极材料选用镍钴锰(镍60%)材料,选取有机电解液制备电池并充电至满电标称电压 4.3V ;

[0052] (2) 手套箱中配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的电解液 3mL 于耐高压光学比色皿中;

[0053] (3) 手套箱中拆解电池,取出正极极片 10mg 置于步骤(2)中的耐高压光学比色皿中,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池中;

[0054] (4) 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到特征波长荧光强度值 K_{Tx} ;

[0055] (5) 配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的氧气饱和电解液 3mL 于另外一个耐高压光学比色皿,添加 $1\text{mM}/\text{L}$ 的RB,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池,采用 532nm 激光光照 5min ,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到温度校正因子 k_{Tx} ;

[0056] (6) 根据所述温度校正因子 k_{Tx} 对所述特征波长荧光强度值 K_{Tx} 进行校正、以获得对应温度下校正荧光光谱; $T_m = 240^\circ\text{C}$, $T_{pm} = 265^\circ\text{C}$ 。

[0057] 实施例4

[0058] 本实施例提供一种鉴定正极材料稳定性的方法,如图3所示,具体如下:

[0059] (1) 正极材料选用镍钴锰(镍50%)材料,选取有机电解液制备电池并充电至满电标称电压 4.3V ;

[0060] (2) 手套箱中配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的电解液 3mL 于耐高压光学比色皿中;

[0061] (3) 手套箱中拆解电池,取出正极极片 10mg 置于步骤(2)中的耐高压光学比色皿中,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池中;

[0062] (4) 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到特征波长荧光强度值 K_{Tx} ;

[0063] (5) 配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的氧气饱和电解液 3mL 于另外一个耐高压光学比色皿,添加 $1\text{mM}/\text{L}$ 的RB,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池,采用 532nm 激光光照 5min ,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到温度校正因子 k_{Tx} ;

[0064] (6) 根据所述温度校正因子 k_{Tx} 对所述特征波长荧光强度值 K_{Tx} 进行校正、以获得对应温度下校正荧光光谱; $T_m = 265^\circ\text{C}$, $T_{pm} = 285^\circ\text{C}$ 。

[0065] 实施例5

[0066] 本实施例提供一种鉴定正极材料稳定性的方法,如图3所示,具体如下:

[0067] (1) 正极材料选用富锂锰基材料,选取有机电解液制备电池并充电至满电标称电压4.8V;

[0068] (2) 手套箱中配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的电解液3mL于耐高压光学比色皿中;

[0069] (3) 手套箱中拆解电池,取出正极极片10mg置于步骤(2)中的耐高压光学比色皿中,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池中;

[0070] (4) 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到特征波长荧光强度值 K_{T_x} ;

[0071] (5) 配置含 $1\mu\text{M}/\text{L}$ 单态氧分子荧光探针分子6-TG的氧气饱和电解液3mL于另外一个耐高压光学比色皿,添加 $1\text{mM}/\text{L}$ 的RB,用耐高压密封盖将耐高压光学比色皿密封好后移至恒温样品池,采用532nm激光光照5min,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 25°C 开始加热恒温样品池,并采集荧光光谱,直至荧光信号不再变化,得到温度校正因子 k_{T_x} ;

[0072] (6) 根据所述温度校正因子 k_{T_x} 对所述特征波长荧光强度值 K_{T_x} 进行校正、以获得对应温度下校正荧光光谱; $T_m=200^\circ\text{C}$, $T_{pm}=245^\circ\text{C}$ 。

[0073] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

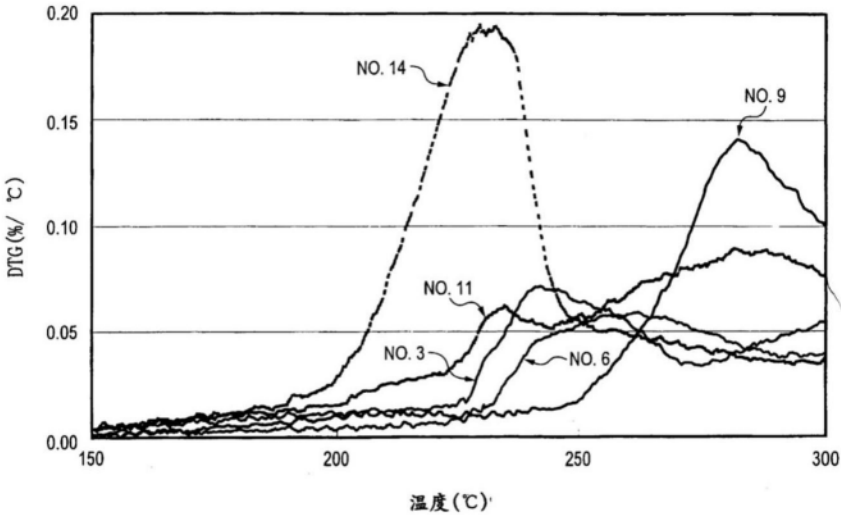


图1

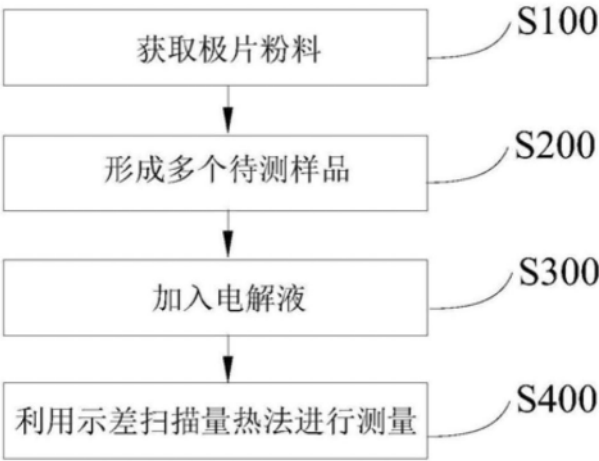


图2

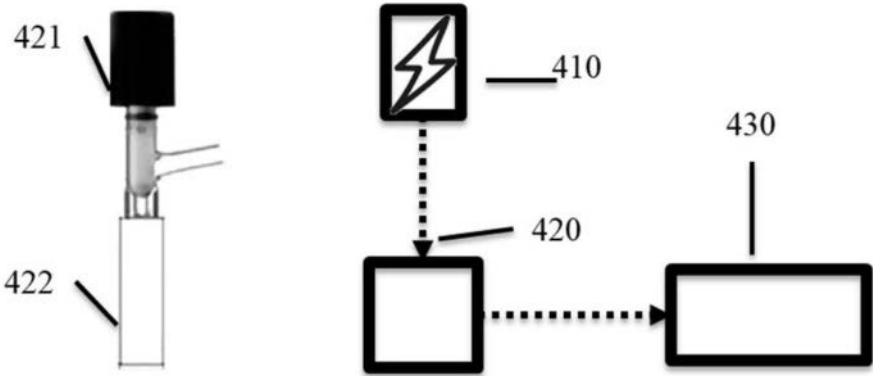


图3

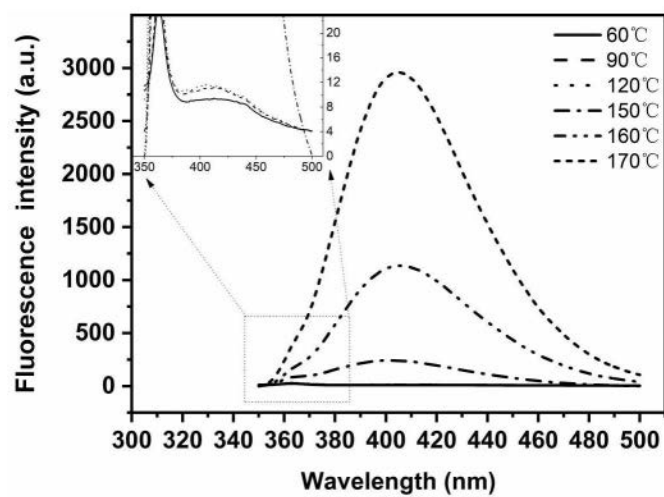


图4