



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960960 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710327916.1

(22)申请日 2017.05.11

(71)申请人 天津理工大学

地址 300384 天津市西青区宾水西道391号
天津理工大学主校区

(72)发明人 刘强 白宝生 许志浩

(74)专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司 12002

代理人 李益书

(51)Int.Cl.

H01M 4/66(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

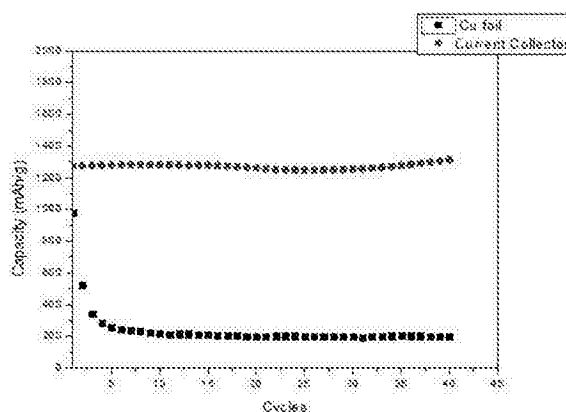
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种提高锂离子电池负极材的循环性能的
柔性集流体的制备方法

(57)摘要

一种提高锂离子电池负极材的循环性能的柔性集流体的制备方法。本发明涉及锂离子电池领域,采用电沉积和高温退火的方法制备柔性集流体。制备过程是:将裁剪好的碳纤维布置于电镀液中,在不断搅拌的条件下进行电沉积,真空干燥箱烘干,最后进行高温退火后缓慢降温,即得到所述的负极柔性集流体材料。本发明的集流体材料制备方法简单,性能稳定,涂覆上负极材料进行充放电测试,电池的循环性能能够得到很大提升,以硅材料为例,循环性能如右图。



1. 提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体,它是通过一个简单的电沉积和高温退火两步法制备的结节型负极集流体材料;该集流体选用碳纤维布作为电沉积的基体材料,碳纤维布具有良好的导电性和机械性能。

2. 权利要求1所述的提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体的制备方法,其特征是:将裁剪好的碳纤维布置于电镀液中,在不断搅拌的条件下进行电沉积得到A,然后将A置于40~60℃真空干燥箱烘干,最后将烘干的A进行高温退火后缓慢降温得到B,即得到所述的负极柔性集流体材料。

3. 根据权利要求2所述的提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体的制备方法,其特征是:电镀液选用硫酸盐体系,电镀液的配方为五水硫酸铜60g/L,98%的浓硫酸180g/L,1,4-丁炔二醇0.2g/L,聚乙二醇6000为0.03g/L和2-巯基苯并噻唑0.02g/L。

4. 根据权利要求2所述的提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体的制备方法,其特征是:电沉积采用DMC-30M型高频正脉冲电镀电源作为电镀仪器,采用恒流电沉积的方式,控制电流密度为7~10mA/cm²,时间为30~40min,温度为20~30℃。

5. 根据权利要求2所述的提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体的制备方法,其特征是:高温退火在管式炉中进行,在氩气的保护条件下,退火温度为400℃,退火时间为4h。

6. 根据权利要求5所述的提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体的制备方法,其特征是:高温退火过程中,管式炉的升温速率为6℃/min,降温速率为3℃/min。

7. 权利要求1所述的提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体的应用,用于与纳米硅材料组成锂离子电池的负极材料,研究硅材料的循环性能。

一种提高锂离子电池负极材的循环性能的柔性集流体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别涉及一种柔性负极集流的制备及其应用于提高锂离子电池负极材料的循环性能。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度大,使用寿命长,工作电压高等优点,因而广泛应用于便携电子设备,交通工具,空间技术等领域。随着环保理念深入人心,绿色能源得到大力发展,电动汽车成为汽车发展的热点,锂离子电池作为电动汽车的动力来源成为研究重点。传统的煤炭石油天然气为人类生存发展提供了能量来源,同时也造成了全球变暖的气候问题,新兴的绿色能源,如太阳能、风能等,具有巨大的发展价值,但是这些能源产生的电能一般都要通过锂离子电池作为能源存储媒介才能进入电网。近年来,移动终端设备的智能和功能蓬勃发展,比如手机,相机,平板电脑等,人们对于便携式电子设备的电池性能和设备形态的需求不断提高,而解决这些需求的关键就是增大电池的容量和增加电池的柔性。由此可见,锂离子电池具有很广泛的应用基础,同时也具有很大的发展空间。

[0003] 目前,锂离子电池的负极材料一般是石墨(理论容量为372mAh/g),随着锂离子电池朝着高能量密度,大容量,良好的循环性能的方向发展,很多负极材料进入研究者的研究范围,但是由于这些负极材料在循环过程中发生严重的体积收缩/膨胀导致活性物质与集流体发生脱离,使得电池的容量急剧衰减,循环性能严重不好。比如,以硅材料为例,Si的理论容量为4200mAh/g,其容量约为石墨容量的10倍,是最有潜力锂离子电池的负极材料。虽然Si材料的理论容量为4200mAh/g,但是在作为锂离子电池的负极材料进行充放电循环过程的时候,随着锂离子不断地嵌入和脱出Si颗粒的时候,Si颗粒会发生极大的体积膨胀(>300%),这个巨大的体积膨胀会导致Si颗粒粉末化和从铜箔集流体上脱落,阳极电极结构遭到破坏,无法进行后面的电化学反应,导致锂离子电池的容量快速衰减,没有良好的循环性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的是要解决现有技术存在的上述问题,提供一种提高锂离子电池负极材料的循环性能的柔性负极集流体的制备方法。

[0005] 本发明提供的提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体,选用碳纤维布作为电沉积的基体材料,通过一个简单的电沉积和高温退火两步法制备的结节型负极集流体材料;碳纤维布具有良好的导电性和机械性能。所述集流体表面形貌呈现凹凸不平,具有较大的比表面积和空间结构。

[0006] 所述提高锂离子电池负极材循环性能的柔性集流体的制备方法为:将裁剪好的碳纤维布置于电镀液中,在不断搅拌的条件下进行电沉积得到A,然后将A置于40~60℃真空干燥箱烘干,最后将烘干的A进行高温退火后缓慢降温得到B,即得到所述的柔性负极集流

体材料。

[0007] 其中,所述的电镀液选用硫酸盐体系,电镀液的配方为:五水硫酸铜(60g/L), (98%)浓硫酸(180g/L),1,4-丁炔二醇(0.2g/L),聚乙二醇6000(0.03g/L)和2-巯基苯并噻唑(0.02g/L)。

[0008] 所述的电沉积采用DMC-30M型高频正脉冲电镀电源作为电镀仪器,采用恒流电沉积的方式,控制电流密度为 $7\sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$,时间为30~40min,温度为 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 。

[0009] 所述的高温退火在管式炉中进行,在氩气的保护条件下,退火温度为 400°C ,退火时间为4h。高温退火过程中,管式炉的升温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0010] 所述的负极柔性集流体用于与纳米硅负极材料组成锂离子电池的负极材料,研究硅负极材料的循环性能。

[0011] 本发明具有如下有益效果:

[0012] 本发明的负极柔性集流体的制备简单,并且铜镀层性质稳定,经过高温退火,镀层铜表面呈现凹凸不平,有很多细小的突起和线孔洞,能够为硅颗粒的体积膨胀提供很大程度的缓冲,能够明显提高硅材料的循环性能。另外,与传统的铜箔相比,本发明的负极柔性集流体制备的电池的内阻更小。

附图说明

[0013] 图1为本发明的负极柔性集流体的电镜图片。

[0014] 图2为本发明的负极柔性集流体和铜箔制备的电池的阻抗图。

[0015] 图3为本发明的负极柔性集流体和铜箔制备的电池在电流密度为 $210\text{mA}/\text{g}$ 的循环性能图。

具体实施方式

[0016] 实施例1

[0017] 将原材料碳布(台湾碳能)裁剪成 $1\times 3.5\text{cm}$ 的小片,分别在10%稀硫酸、丙酮、无水乙醇和蒸馏水中连续超声15min,除去碳纤维布基体材料表面的杂质,然后将碳纤维布置于电镀液中(电镀液的配方为五水硫酸铜60g/L,98%的浓硫酸180g/L,1,4-丁炔二醇0.2g/L,聚乙二醇6000为0.03g/L和2-巯基苯并噻唑0.02g/L)。电沉积使用DMC-30M型高频正脉冲电镀电源,采用稳流控制,电流密度为 $7\text{mA}/\text{cm}^2$,阳极为预处理的碳布材料,阴极为石墨碳棒,用导电夹连接,电镀温度为 20°C ,电镀时间为30min,整个电镀过程持续使用磁力搅拌。电镀结束后将碳布用蒸馏水反复冲洗,烘干。将已进行电沉积的碳布置于管式炉中,以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,在Ar气保护的条件下升温至 400°C ,持续保温4h,然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至室温得到负极柔性集流体。

[0018] 实施例2

[0019] 将原材料碳布(台湾碳能)裁剪成 $1\times 3.5\text{cm}$ 的小片,分别在10%稀硫酸、丙酮、无水乙醇和蒸馏水中连续超声15min,除去碳纤维布基体材料表面的杂质,然后将碳纤维布置于电镀液中(电镀液的配方为五水硫酸铜60g/L,98%的浓硫酸180g/L,1,4-丁炔二醇0.2g/L,聚乙二醇6000为0.03g/L和2-巯基苯并噻唑0.02g/L)。电沉积使用DMC-30M型高频正脉冲电镀电源,采用稳流控制,电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,阳极为预处理的碳布材料,阴极为石墨碳棒,

用导电夹连接,电镀温度为30℃,电镀时间为40min,整个电镀过程持续使用磁力搅拌。电镀结束后将碳布用蒸馏水反复冲洗,烘干。将已进行电沉积的碳布置于管式炉中,以6℃/min的升温速率,在Ar气保护的条件下升温至400℃,持续保温4h,然后以3℃/min降温至室温得到负极柔性集流体。

[0020] 然后将上述材料进行电镜测试,测试结果如图1。

[0021] 从图1可以看出退火镀铜碳布表面有很多细小的突起和线孔洞,这是由于在400℃的高温退火过程中,电镀铜层积累了过多的内应力,导致在相邻铜晶格连接处产生突起。这些细小的突起使得铜镀层的粗糙程度进一步增加,比表面积进一步增大,能够为硅颗粒的体积膨胀提供很大程度的缓冲。

[0022] 实施例3

[0023] 负极柔性集流体的电化学性能测试是将材料在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池(CR2032)进行,将纳米硅,导电剂和PVDF粘结剂按照质量比为7:2:1的比例分散在N,N-二甲基吡咯烷酮溶剂中调成混合浆料分别涂在负极柔性集流体和铜箔上,真空条件下80℃干燥12h,冲片即可制得电极片。电池组装用金属锂片作为对电极,LiPF₆的溶液(EC:DEC=1:1)为电解液,Celgard 2300作为隔膜,在手套箱中将其组装成CR2032扣式电池。新做好的电池需要在室温下静置12h才能用于测试。电池的阻抗测试在电化学工作站CHI604E进行,测试范围为0.01Hz—100KHz。电池的充放电测试在LAND电池测试系统CT2001A上进行,电压范围为5mV—2V,电流密度为210mA/g (0.05C)。

[0024] 由图2半圆直径变小表明电荷转移阻值变小,这是由于对应的负极集流体材料的表面粗糙程度增大,特别是400℃退火后产生的突起和线孔洞,可能改变了离子的迁移路径。另外,集流体表面的很多突起,涂覆在这些突起表面的活性材料的高度较高且享有相对充足的空间,可能缩短了离子的迁移距离,这些因素导致阻抗大幅度的下降。

[0025] 从图3可以看到,表面光滑的铜箔制备的锂离子电池的第一周期容量为750mAh/g,接下来的循环过程中容量急剧衰减,最终稳定在200mAh/g,这是由于充放电过程中活性物质的巨大的体积变化导致电极结构受到破坏,引起容量衰减。400℃退火镀铜碳布制备的锂离子电池第一周期容量为1200mAh/g,在充放电40个周期后,容量依然保持在1200mAh/g。这是由于集流体表面的凹凸不平的形貌结构能够良好的限制锂离子在嵌入和脱出过程中的引起的体积变化,保证了电极结构的完整性和电池的容量的稳定性,对于硅材料的循环性能有明显的提升。

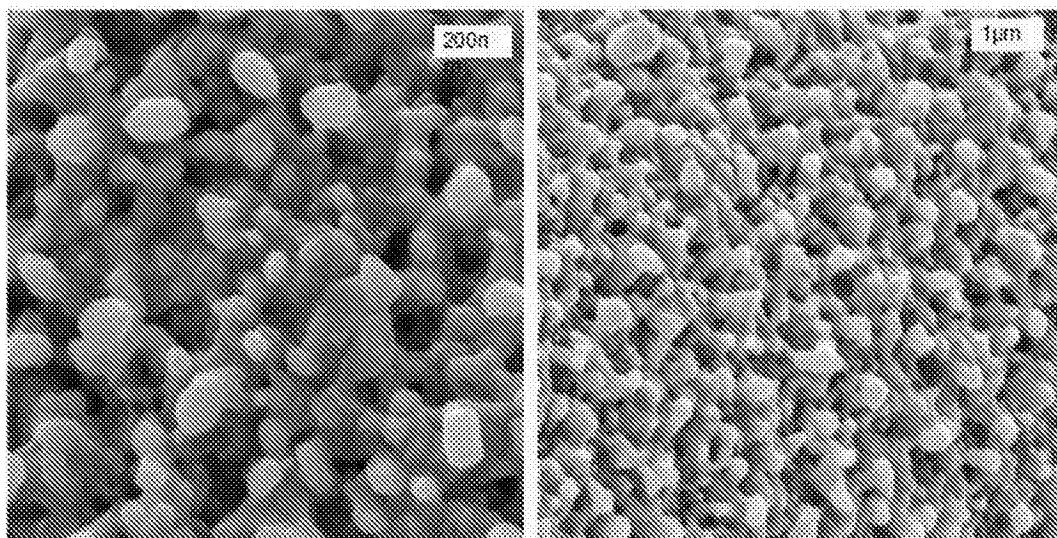


图1

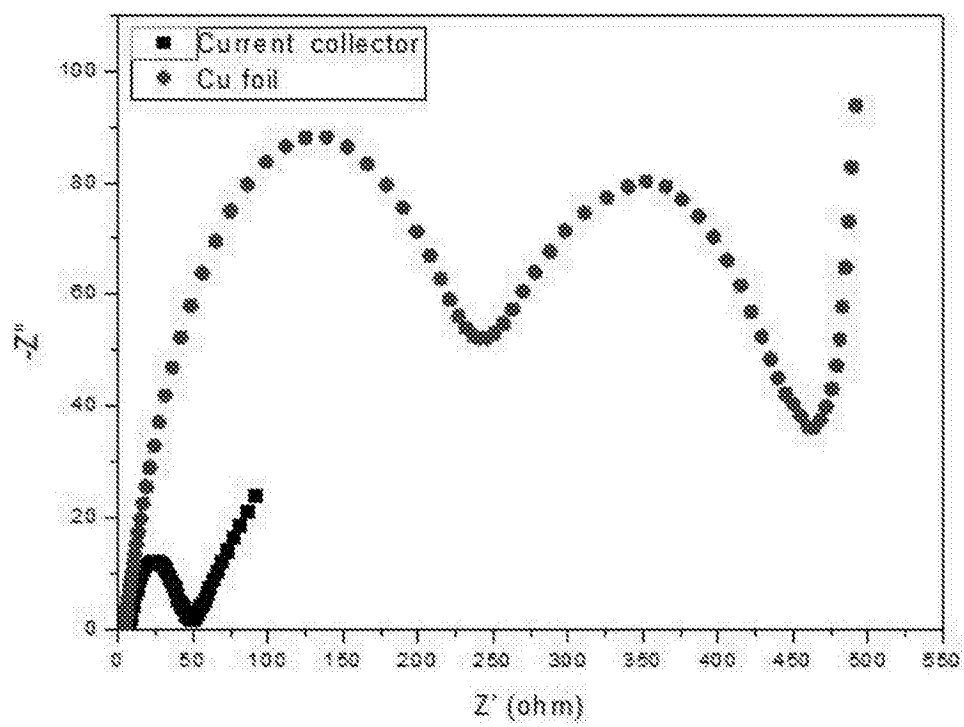


图2

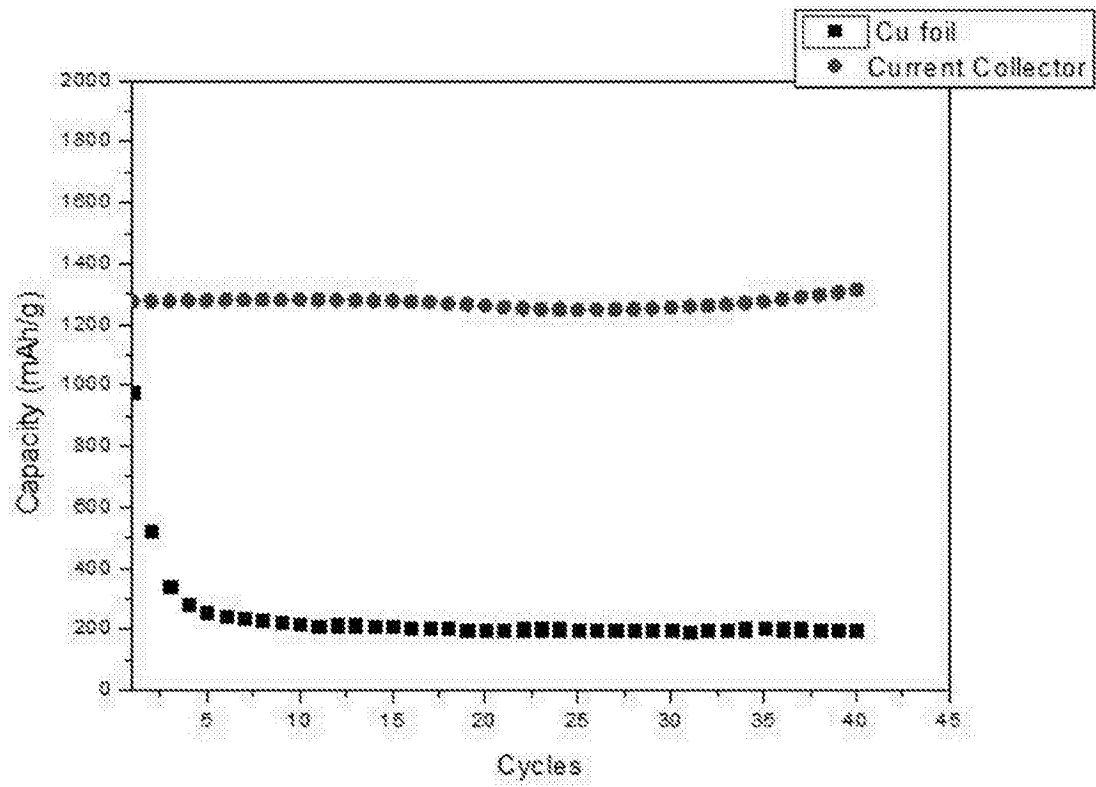


图3