



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103346292 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201310291517. 6

H01M 10/058(2010. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 11

审查员 王韶华

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区北京市 100084

信箱 82 分箱清华大学专利办公室

(72) 发明人 陈凯 张益博 沈洋 南策文

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 4/1391(2010. 01)

H01M 10/0562(2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池复合正极及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池复合正极及其制备方法与应用。该复合正极由正极活性物质颗粒连接形成的三维骨架结构和灌注在骨架间隙中的无机固态电解质组成;正极活性物质为钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂或镍钴锰三元材料中的一种;无机固态电解质为硼酸锂、偏硼酸锂、氟化锂中的至少一种。制备方法如下:通过将正极活性物质和无机固态电解质分别压制成生坯,随后将无机固态电解质生坯置于正极活性物质生坯上方叠层,并通过一步烧结制得高性能的锂离子电池复合正极。该复合正极仅由正极活性物质和无机固态电解质组成,不添加导电剂和粘结剂,具有良好的质量比容量、面积比容量和循环性能。可用于制备液态电解质锂离子电池和全固态锂离子电池。

1. 一种锂离子电池复合正极, 由正极活性物质颗粒连接形成的三维骨架结构和灌注在所述三维骨架结构的间隙中的无机固态电解质组成; 其中所述正极活性物质为钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂或镍钴锰三元材料中的任一种; 所述无机固态电解质选自硼酸锂、偏硼酸锂和氟化锂中的至少一种; 所述正极活性物质占所述锂离子电池复合正极的质量百分数为 50% ~ 95%。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池复合正极, 其特征在于: 所述正极活性物质占所述锂离子电池复合正极的质量百分数为 65% ~ 90%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂离子电池复合正极, 其特征在于: 所述锂离子电池复合正极的厚度为 100 ~ 1000 微米。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂离子电池复合正极, 其特征在于: 所述锂离子电池复合正极的厚度为 100 ~ 500 微米。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂离子电池复合正极, 其特征在于: 所选正极活性物质为钴酸锂;

所选无机固态电解质为偏硼酸锂和氟化锂的混合物, 其中, 偏硼酸锂和氟化锂的质量比为 1:1 ~ 3:1。

6. 制备权利要求 1 所述锂离子电池复合正极的方法, 包括下述步骤:

(1) 将所述正极活性物质球磨后烘干, 然后将烘干的所述正极活性物质压制生成坯;

(2) 将所述无机固态电解质置于研钵中研磨混合, 然后将研磨好的无机固态电解质压制生成坯;

(3) 将无机固态电解质生坯置于正极活性物质生坯上方叠层, 在 700℃ ~ 1100℃ 烧结 0.5 ~ 10 小时, 得到复合正极。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 (1) 中所述球磨的时间为 2 ~ 24 小时; 所述烘干的温度为 20 ~ 130℃; 所述烘干的时间为 2 ~ 12 小时。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 (1) 中所述球磨的时间为 10 ~ 14 小时。

9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 (1) 中, 所述烘干的温度为 60 ~ 90℃。

10. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 (2) 中所述研磨混合的时间为 5 ~ 10 分钟。

11. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 (3) 中所述烧结的温度为 750 ~ 950℃, 烧结时间为 0.5 ~ 2 小时;

所述步骤 (3) 中所述无机固态电解质生坯与正极活性物质生坯的质量比为 1:1 ~ 1:19。

12. 权利要求 1 所述的锂离子电池复合正极在制备锂离子电池中的应用。

13. 根据权利要求 12 所述的应用, 其特征在于: 所述锂离子电池包括液态电解质锂离子电池和全固态锂离子电池。

一种锂离子电池复合正极及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池复合正极及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效能等优点,作为商业化的储能设备广泛的应用在日常生活、生产中。随着科学技术的进步,人们对高效储能设备的需求逐渐增加,安全问题成为了锂离子电池在新需求、新领域应用中面临的主要挑战。

[0003] 锂离子电池的安全问题主要源于液态电解质中大量的可燃性有机溶剂。全固态锂离子电池使用固态电解质代替商用液态有机电解质,可以从根本上解决锂离子电池的安全问题。目前广泛研究的几种固态电解质体系,如锂镧钛氧(LLTO)、锂镧锆氧(LLZO)、锂铝钛磷氧(LATP)等的锂离子电导率已经可以达到 10^{-4}S/cm ,基本满足了全固态电池对电解质电导率的要求。而电解质与电极活性物质间的界面问题和电极活性物质较差的锂离子电导率仍然是全固态电池急需解决的问题。

[0004] 锂离子电池复合正极电极是由无机固态电解质和正极活性物质组成的三维结构,通过增加电解质与正极活性物质的接触面积,有效解决了界面问题,同时该结构显著缩短锂离子在正极活性物质中的迁移距离,缓解了正极活性物质锂离子电导率较低的问题。业内人士普遍认为适合广泛应用的体型全固态锂离子电池应该采用复合正极结构。另一方面,将锂离子电池复合正极应用在目前商用的液态电解质锂离子电池中,也可以有效的增加电池的能量密度,提高电池的稳定性。因此,高性能的锂离子电池复合正极在锂电池领域有很大的应用前景和经济价值。

[0005] 目前关于锂离子电池复合正极的研究大多数集中在硫系电解质。硫系电解质软化温度低、复合结构容易制备,但是对空气中的水份敏感,给制备、测试和应用带来很多问题。另外硫系电解质与部分正极物质界面不稳定,使用前还需要利用氧化物对正极材料进行包覆处理,工艺复杂。报道的氧化物电解质体系复合正极一般采用放电等离子烧结(SPS)技术制备,不利用工业化生产。复合正极结构中电解质质量分数超过 30%,另外还需要添加导电炭黑等导电剂,正极活性物质质量分数较低,能量密度较低。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种锂离子电池复合正极及其制备方法。

[0007] 本发明所提供的锂离子电池复合正极,由正极活性物质颗粒连接形成的三维骨架结构和灌注在所述三维骨架结构的间隙中的无机固态电解质组成;其中,所述正极活性物质为钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂或镍钴锰三元材料中的一种;所述无机固态电解质选自硼酸锂、偏硼酸锂和氟化锂中的至少一种。

[0008] 其中,所述正极活性物质占所述锂离子电池复合正极的质量百分数为 50% ~ 95%,优选为质量百分数为 65% ~ 90%。所述锂离子电池复合正极的厚度可为 100 ~ 1000 微米,优选为 100 ~ 500 微米。

[0009] 优选地,所选正极活性物质为钴酸锂 LiCoO_2 。

[0010] 优选地,所选无机固态电解质为偏硼酸锂和氟化锂混合固态电解质,其中两者的质量比可为 1:1 ~ 3:1。

[0011] 本发明中所述镍钴锰三元材料中镍、钴、锰元素的化学计量比可为 3:3:3、4:2:4 或 5:2:3。

[0012] 本发明对所采用的正极活性物质颗粒的粒径没有严格要求,通常市售的上述正极活性物质颗粒或粉末均能满足本发明的要求。

[0013] 本发明提供的锂离子电池复合正极具有良好的充放电比容量和循环性能。且该复合正极仅由正极活性物质和无机固态电解质组成,而无需添加导电剂和粘结剂。

[0014] 上述锂离子电池复合正极的制备方法,包括下述步骤:

[0015] (1) 正极活性物质生坯的制备:将钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂或镍钴锰三元材料中的任一种球磨 2 ~ 24 小时,20 ~ 130℃ 温度下烘干 2 ~ 12 小时,将烘干的正极活性物质压制成生坯;

[0016] (2) 无机固态电解质生坯的制备:将硼酸锂、偏硼酸锂、氟化锂中的至少一种置于研钵中研磨混合 5 ~ 10 分钟,将研磨好的无机固体电解质压制成生坯;

[0017] (3) 复合正极的烧结:将无机固态电解质生坯置于正极活性物质生坯上方叠层,在 700℃ ~ 1100℃ 烧结 0.5 ~ 10 小时,得到复合正极。

[0018] 其中,正极活性物质和无机固态电解质先分别压制成生坯,随后无机固态电解质生坯置于正极活性物质生坯上方叠层热处理。在热处理过程中正极活性物质颗粒连接形成三维骨架结构,无机固态电解质融化,灌注在三维结构骨架的间隙中,从而形成具有三维结构的复合正极。

[0019] 优选地,步骤(1)中所述球磨时间为 10 ~ 14 小时。

[0020] 优选地,步骤(1)中所述干燥温度为 60 ~ 90℃。

[0021] 优选地,步骤(3)中所述烧结温度为 750 ~ 950℃,烧结时间为 0.5 ~ 2 小时

[0022] 优选地,步骤(3)中无机固态电解质生坯与正极活性物质生坯的质量比为 1:1 ~ 1:19。

[0023] 本发明提供的锂离子电池复合正极的制备方法,采用无机固态电解质生坯和正极活性物质生坯叠层烧结的方法,得到以正极活性物质连接形成三维骨架,无机固态电解质灌注间隙的三维结构复合正极。相对于将正极活性物质与无机固态电解质直接混合烧结,该结构内部有完整的锂离子传输通道和电子传输通道,复合正极的电化学性能更好。

[0024] 本发明的再一个目的是提供上述锂离子电池复合正极的应用。

[0025] 本发明所提供的所述锂离子电池复合正极的应用是其在制备锂离子电池中的应用。

[0026] 所述锂离子电池包括液态电解质锂离子电池和全固态锂离子电池。

[0027] 本发明所提供的锂离子电池复合正极,应用于全固态锂离子电池可以有效改善无机固态电池与正极活性物质间的界面问题,缩短锂离子在正极活性物质中的迁移距离,从而提高全固态电池的比容量和循环性能;应用于商用液态电解质锂离子电池,可以有效提高电池的能量密度和稳定性。

附图说明

[0028] 图 1 为本发明提供的锂离子电池复合正极的结构和制备工艺示意图。

[0029] 图 2 为本发明提供的锂离子电池复合正极断面的扫描电镜图。

[0030] 图 3 为实施例 1 制备的以钴酸锂作为活性物质的复合正极在 20 次充放电循环中的放电容量曲线。

具体实施方式

[0031] 以下所述是本发明实施例的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明实施例原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也被视为本发明实施例的保护范围。

[0032] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0033] 实施例 1、制备锂离子电池复合正极

[0034] (1)正极活性物质生坯的制备:商业化的钴酸锂粉体(平均粒径 6 微米),球磨 24 小时,80℃温度下烘干 8 小时,称取 1g 烘干后的正极活性物质压制成生坯。

[0035] (2)无机固态电解质生坯的制备:将偏硼酸锂和氟化锂(质量比 2:1)置于研钵中研磨混合 5 分钟,称取 0.5g 研磨好的无机固体电解质压制成生坯。

[0036] (3)复合正极的烧结:将无机固态电解质生坯置于正极活性物质片生坯上方叠层,在 900℃烧结 1 小时,得到复合正极,并用砂纸将其厚度磨至 100 微米。

[0037] 该复合正极由钴酸锂颗粒连接形成的三维骨架结构和灌注在所述三维骨架结构的间隙中的无机固态电解质(偏硼酸锂和氟化锂)组成;其中正极活性物质钴酸锂占所述复合正极质量的 66.7%。

[0038] 实施例 2、制备锂离子电池复合正极

[0039] (1)正极活性物质生坯的制备:商业化的锰酸锂粉体(平均粒径 11 微米),球磨 2 小时,70℃温度下烘干 12 小时,称取 1g 烘干的正极活性物质压制成生坯。

[0040] (2)无机固态电解质生坯的制备:将硼酸锂置于研钵中研磨混合 10 分钟,称取 1g 研磨好的无机固体电解质压制成生坯。

[0041] (3)复合正极的烧结:将无机固态电解质生坯置于正极活性物质片生坯上方叠层,在 700℃烧结 0.5 小时,得到复合正极,并用砂纸将其厚度磨至 500 微米。

[0042] 该复合正极由锰酸锂颗粒连接形成的三维骨架结构和灌注在所述三维骨架结构的间隙中的无机固态电解质(硼酸锂)组成;其中正极活性物质锰酸锂占所述复合正极质量的 50%。

[0043] 实施例 3、制备锂离子电池复合正极

[0044] (1)正极活性物质生坯的制备:商业化的磷酸铁锂粉体(平均粒径 3 微米)球磨 12 小时,60℃温度下烘干 10 小时,称取 1.9g 烘干的正极活性物质压制成生坯。

[0045] (2)无机固态电解质生坯的制备:将氟化锂置于研钵中研磨混合 8 分钟,称取 0.1g 研磨好的无机固体电解质压制成生坯。

[0046] (3)复合正极的烧结:将无机固态电解质生坯置于正极活性物质片生坯上方叠层,在 1100℃烧结 10 小时,得到复合正极,并用砂纸将其厚度磨至 1000 微米。

[0047] 该复合正极由磷酸铁锂颗粒连接形成的三维骨架结构和灌注在所述三维骨架结构的间隙中的无机固态电解质(氟化锂)组成;其中正极活性物质磷酸铁锂占所述复合正极质量的95%。

[0048] 实施例4、制备锂离子电池复合正极

[0049] (1) 正极活性物质生坯的制备:商业化的镍钴锰三元材料粉体(平均粒径9微米),球磨8小时,50℃温度下烘干6小时,称取1g烘干的正极活性物质压制成生坯。

[0050] (2) 无机固态电解质生坯的制备:将硼酸锂、偏硼酸锂和氟化锂(质量比为1:1:1)置于研钵中研磨混合10分钟,称取0.1g研磨好的无机固体电解质压制成生坯。

[0051] (3) 复合正极的烧结:将无机固态电解质生坯置于正极活性物质片生坯上方叠层,在800℃烧结8小时,得到复合正极,并用砂纸将其厚度磨至300微米。

[0052] 该复合正极由镍钴锰三元材料颗粒连接形成的三维骨架结构和灌注在所述三维骨架结构的间隙中的无机固态电解质(硼酸锂、偏硼酸锂和氟化锂)组成;其中正极活性物质镍钴锰三元材料占所述复合正极质量的90.9%。

[0053] 实施例5、锂离子电池复合正极的效果实施例

[0054] 一、结构和制备工艺示意图

[0055] 图1为本发明制备的锂离子电池复合正极的结构及制备工艺示意图。从图中可以看出,该复合正极由正极活性物质颗粒连接形成的三维骨架结构和灌注在骨架间隙中的无机固态电解质组成。制备工艺,先将压制好的无机固态电解质生坯置于正极活性物质生坯上方叠层,随后通过热处理,使下方的正极活性物质颗粒连接形成三位骨架结构,使上方的无机固态电解质熔化,灌注到正极活性物质三维骨架的间隙。该工艺简单、成本低,制备的复合电极结构容量高,循环性能稳定。

[0056] 二、断面的扫描电镜图

[0057] 将复合正极样品脆断,断面喷碳,置于扫描电镜中,调节聚焦和除象散,在合适的放大倍数下得到样品断面形貌照片。

[0058] 图2为实施例1制备的锂离子电池复合正极断面扫描电镜图片。从图2中可以看出,样品断面致密,没有孔洞,说明复合正极的致密性良好。

[0059] 三、充放电循环容量

[0060] 将复合正极一面喷金电极,利用金属锂片作为负极,添加隔膜和灌注有机电解液(电解液成分1mol/L六氟磷酸锂溶解在体积比为1:1的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合溶液),组装纽扣电池,并在2.5~4.2V电压范围内,0.05C的倍率进行充放电。

[0061] 图3为实施例1制备的复合正极的充放电循环容量曲线。可以看出,在20次测试循环中,样品的放电容量稳定,厚度为100微米样品的比容量为131mAh/g,达到了钴酸锂理论容量的96%,厚度为200微米样品的比容量为120mAh/g,达到了钴酸锂理论容量的88%,该复合正极容量高,循环稳定。

[0062] 实施例2-4中的复合正极循环性能良好,比容量都达到相应正极材料理论容量的80%以上。

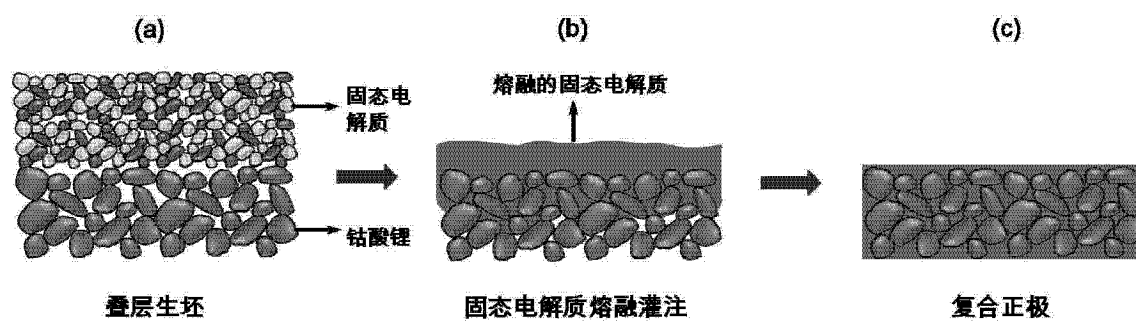


图 1

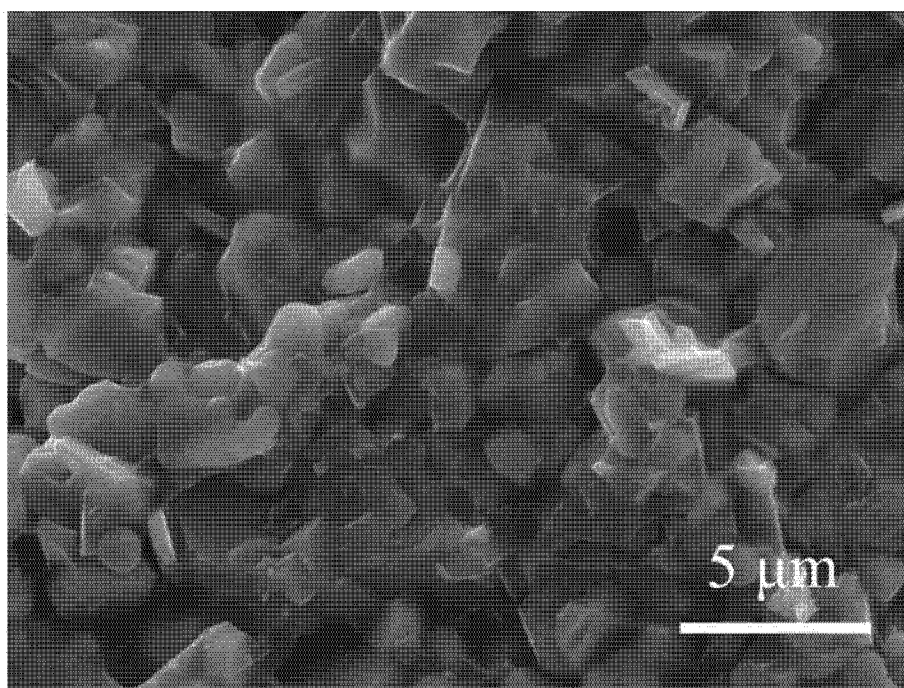


图 2

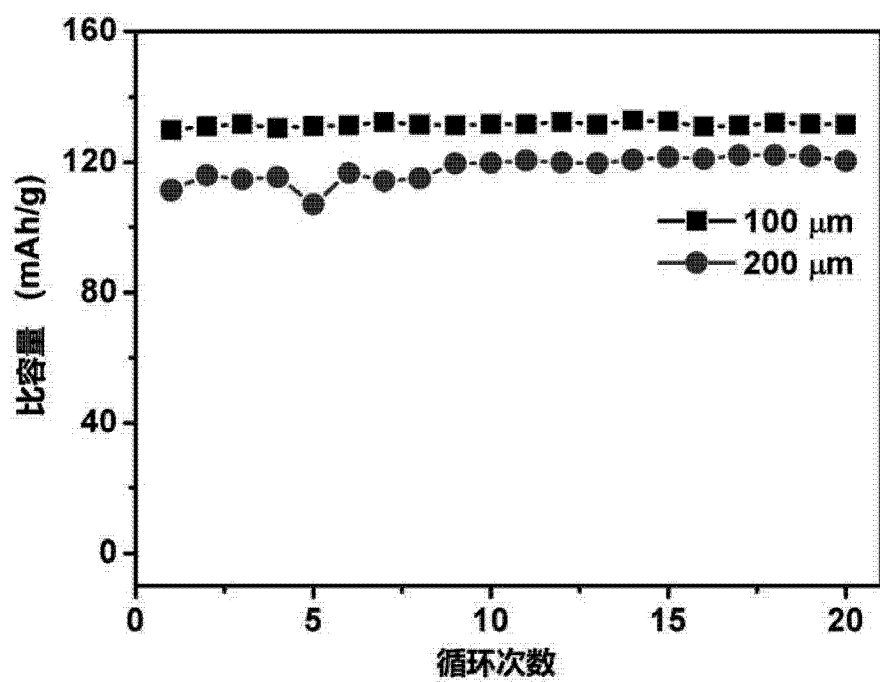


图 3