



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960949 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710171687.9

(22)申请日 2017.03.22

(71)申请人 江苏元景锂粉工业有限公司

地址 212327 江苏省镇江市丹阳市皇塘镇
常溧路83号

(72)发明人 黄国林 王建琴

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/133(2010.01)

H01M 4/1393(2010.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

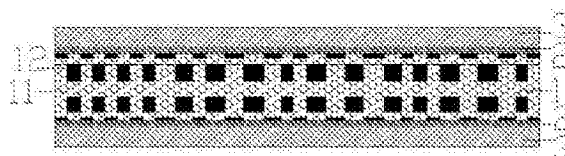
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高能量密度的锂离子电池

(57)摘要

本发明属于锂离子电池制备领域,具体地说是一种高能量密度的锂离子电池,锂离子电池是由三元正极材料、硬碳复合负极极片、陶瓷隔膜及其功能性电解液组成。其硬碳复合负极极片的制备方法首先是采用电化学沉积法在硬碳电极表面沉积锂盐并制备出硬碳/锂盐复合极片,之后在其表面包覆有机聚合物并制备出含有锂盐和聚合物包覆层的硬碳复合极片。其利用电化学法在硬碳极片表面进行补锂,可以大幅度提高硬碳的首次效率,及其提高充放电过程中锂离子的传输数量,提高其锂离子电池的倍率性能。同时外壳包覆有特殊的聚合物材料避免其材料表面锂盐与外界空气接触,提高其材料的加工性能和安全性能。



1. 一种高能量密度的锂离子电池,其特征在于,锂离子电池是由三元正极材料、硬碳复合负极极片、陶瓷隔膜及其功能性电解液组成;其中硬碳负极极片呈现层状结构,内层是以泡沫铜为集流体,并在其孔间及其表面沉积硬碳复合材料,中间层锂盐沉积层,外层为高分子聚合物材料,其外层包覆厚度为 $(0.5\sim 20)\mu\text{m}$;其制备过程为:

I、硬碳复合电极的制备:

首先称取 $(80\sim 90)$ 份的硬碳材料添加到 $(10\sim 20)$ 份的聚偏氟乙烯及其50份N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀得到黏糊状胶体,并压制到泡沫铜表面,干燥完毕后得到硬碳复合电极A;

II、硬碳复合电极的电沉积:

将锂盐添加到碳酸甲乙酯中配置成 0.1mol/L 的溶剂,之后以硬碳复合电极A作为工作电极,铂电极作为对电极,饱和甘汞作为参比电极,并采用电化学沉积法在其硬碳复合电极A表面沉积锂盐,最后得到含有锂盐的硬碳复合电极B;

III、含有锂盐的硬碳复合电极包覆:

将 $(10\sim 30)$ 份高分子聚合物添加到100份碳酸甲乙酯中,形成聚合物溶液,之后低速搅拌30min后得到喷涂液,之后将喷涂液喷涂于含有锂盐的硬碳复合电极B表面,干燥完毕后得到硬碳复合极片C。

2. 根据权利要求1所述的一种高能量密度的锂离子电池,其特征在于,所述步骤(II)中锂盐为二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种高能量密度的锂离子电池,其特征在于,所述步骤(II)中电化学沉积方法为循环伏安法、恒流法、恒压法、脉冲法中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种高能量密度的锂离子电池,其特征在于,所述步骤(III)中高分子聚合物为聚碳酸亚丙酯、聚亚乙基氧化物、聚乙基硅氧烷、聚丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯中的一种。

5. 根据权利要求1-4所述的一种高能量密度的锂离子电池,其特征在于,以制备出的硬碳复合极片C作为负极,三元正极材料为正极,陶瓷隔膜及其 1.0mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (体积比 1:1)为电解液并组成应用于锂离子电池。

一种高能量密度的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,具体的说是一种高能量密度的锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着电动汽车、数码电子产品的快速发展,要求这些产品使用的锂离子电池具有较高的能量密度以提高电动汽车的续航里程及其数码产品的带机时间。目前提高锂离子电池的能量密度方法主要有:1)采用高容量的正负极材料,由于其实际克容量已经接近理论容量,目前难以有大幅度提高;2)采用高压电解液,但是稳定性差,难以产业化;3)采用更薄的隔膜和集流体,但是由于技术难度制约,目前难以得到大幅度改善或改善幅度较小;4)优化电池设计提高材料的克容量发挥,比如提高活性物质的利用率和提高材料的首次效率。而方法(4)是目前方法最简单可行,效果最明显的措施,而负极极片补锂则是提高锂离子电池首次效率的最佳方法之一,即通过在负极极片中补充锂离子,为充放电过程中形成SEI膜提供充足的锂离子,从而提高首次效率及其锂离子电池的倍率、循环性能。但是目前的负极极片补锂主要通过负极极片表面喷涂含有锂粉的浆料并干燥得到补锂负极极片,比如专利(CN104993098A)公开了补锂负极片及其制备方法、锂离子超级电容器、锂离子电池,其所述负极材料涂层表面涂覆有锂粉层,所述锂粉层包括均匀混合分布的锂粉和粘结剂,且补锂负极片锂粉不容易脱落,还提高了锂粉的使用效率,保证了补锂量和补锂效果,但是存在补锂均一性、颗粒大造成致密度偏差及其锂粉与极片间的粘附力较差,造成其对提高材料的首次效率幅度有限,且对极片的压实密度造成不利影响。因此通过电化学沉积法补锂则可以制备出致密度的补锂层,且补锂效果好、过程参数容易控制。

发明内容

[0003] 针对目前负极极片补锂中存在的均匀性差、致密度低及其安全隐患高等方面存在的缺陷,本发明的目的是提供一种首次效率高、克容量高、压实密度大的负极复合极片,并应用于锂离子电池。

[0004] 一种高能量密度的锂离子电池,其特征在于,锂离子电池是由三元正极材料、硬碳复合负极极片、陶瓷隔膜及其功能性电解液组成;其中硬碳负极极片呈现层状结构,内层是以泡沫铜为集流体,并在其孔间及其表面沉积硬碳复合材料,中间层锂盐沉积层,外层为高分子聚合物材料,其外层包覆厚度为 $(0.5\sim 20)\mu\text{m}$ 。

[0005] 其制备过程为:

I、硬碳复合电极的制备:

首先称取(80~90)份的硬碳材料添加到(10~20)份的聚偏氟乙烯及其50份N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀得到黏糊状胶体,并压制到泡沫铜表面,干燥完毕后得到硬碳复合电极A;

II、硬碳复合电极的电沉积:

将锂盐添加到碳酸甲乙酯中配置成 0.1mol/L 的溶剂,之后以硬碳复合电极A作为工作

电极,铂电极作为对电极,饱和甘汞作为参比电极,并采用电化学沉积法在其硬碳复合电极A表面沉积锂盐,最后得到含有锂盐的硬碳复合电极B;

III、含有锂盐的硬碳复合电极包覆:

将(10~30)份高分子聚合物添加到100份碳酸甲乙酯中,形成聚合物溶液,之后低速搅拌30min后得到喷涂液,之后将喷涂液喷涂于含有锂盐的硬碳复合电极B表面,干燥完毕后得到硬碳复合极片C;

所述步骤(II)中无机锂盐为二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂中的一种;

所述步骤(II)中电化学沉积方法为循环伏安法、恒流法、恒压法、脉冲法中的一种;

所述步骤(III)中高分子聚合物为聚碳酸亚丙酯、聚亚乙基氧化物、聚乙基硅氧烷、聚丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯中的一种。

[0006] 以制备出的硬碳复合极片C作为负极,三元正极材料为正极,陶瓷隔膜及其1.0mol/L的LiPF₆/EC+DEC(体积比 1:1)为电解液并组成应用于锂离子电池。

[0007] 有益效果:

1)利用电化学沉积法沉积锂盐的致密性高、过程可控、一致性强的优点,可以将锂盐沉积在负极极片的内部和表面,较直接涂敷在表面具有粘附力强、补锂利用率高等优点,可以明显改善负极极片在锂离子电池中的首次效率,并改善其充放电过程中锂离子的传输速率,提高其倍率和循环性能。

[0008] 2)由于锂盐容易与空气中的水分、氧气反应造成其锂盐失效及其较大的安全隐患,通过在补锂负极极片表面喷涂聚合物材料,一方面可以保护补锂负极极片避免吸收水分提高其补锂极片的补锂效果,而且包覆层的聚合物材料具有不与N-甲基吡咯烷酮反应的特点及其耐高温特性,从而可以提高复合负极极片的合浆、涂布、辊切等加工性能,同时聚合物材料具有与电解液溶剂碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯较好的相容性,从而在注液后聚合物包覆层溶解,并发挥其补锂层的作用。

[0009] 附图说明;

图1、实施例的负极复合极片结构示意图;

1—内层工作电极,2—中间补锂层,3—外层聚合物层,11—泡沫集流体,2—活性物质。

[0010] 图2、实施例与对比例制备出锂离子电池的循环曲线图;

具体实施方式:

实施例1

I、硬碳复合电极的制备:

首先称取85g的硬碳材料添加到15g的聚偏氟乙烯及其50g的N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀得到黏糊状胶体,并压制到泡沫铜表面,干燥完毕后得到硬碳复合电极A;

II、硬碳复合电极的电沉积:

将144g二氟草酸硼酸锂添加到1000ml碳酸甲乙酯中配置成0.1mol/L的溶剂,之后以硬碳复合电极A作为工作电极,铂电极作为对电极,饱和甘汞作为参比电极,并采用循环伏安法(扫描速度0.5mV/s,电压范围-2V~2V,扫描20周)在其硬碳复合电极A表面沉积锂盐,最后得到含有二氟草酸硼酸锂的硬碳复合电极B;

III、含有锂盐的硬碳复合电极包覆:

将20g聚碳酸亚丙酯添加到100g碳酸甲乙酯中,形成聚合物溶液,之后低速搅拌30min

后得到喷涂液,之后将喷涂液喷涂于含有二氟草酸硼酸锂的硬碳复合电极B表面,干燥完毕后得到硬碳复合极片C;

实施例2

I、硬碳复合电极的制备:

首先称取80g的硬碳材料添加到20g的聚偏氟乙烯及其50份N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀得到黏糊状胶体,并压制到泡沫铜表面,干燥完毕后得到硬碳复合电极A;

II、硬碳复合电极的电沉积:

将94g四氟硼酸锂添加到1000ml碳酸甲乙酯中配置成0.1mol/L的溶剂,之后以硬碳复合电极A作为工作电极,铂电极作为对电极,饱和甘汞作为参比电极,并采用恒压法(电压1.8V,时间20min)在其硬碳复合电极A表面沉积锂盐,最后得到含有四氟硼酸锂的硬碳复合电极B;

III、含有锂盐的硬碳复合电极包覆:

将10g聚亚乙基氧化物添加到100份碳酸甲乙酯中,形成聚合物溶液,之后低速搅拌30min后得到喷涂液,之后将喷涂液喷涂于含有四氟硼酸锂的硬碳复合电极表面,干燥完毕后得到硬碳复合极片C;

实施例3

I、硬碳复合电极的制备:

首先称取90g的硬碳材料添加到10g的聚偏氟乙烯及其50份N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀得到黏糊状胶体,并压制到泡沫铜表面,干燥完毕后得到硬碳复合电极A;

II、硬碳复合电极的电沉积:

将144g二氟草酸硼酸锂添加到1000ml碳酸甲乙酯中配置成0.1mol/L的溶剂,之后以硬碳复合电极A作为工作电极,铂电极作为对电极,饱和甘汞作为参比电极,并采用恒流法(电流密度20mA/cm²,时间30min)在其硬碳复合电极A表面沉积锂盐,最后得到含有二氟草酸硼酸锂的硬碳复合电极B;

III、含有锂盐的硬碳复合电极包覆:

将30g聚丙烯酸甲酯添加到100份碳酸甲乙酯中,形成聚合物溶液,之后低速搅拌30min后得到喷涂液,之后将喷涂液喷涂于含有二氟草酸硼酸锂的硬碳复合电极表面,干燥完毕后得到硬碳复合极片C;

对比例1:

称取85g的硬碳材料添加到15g的聚偏氟乙烯及其50g的N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀得到黏糊状胶体,并压制到泡沫铜表面,干燥完毕后得到硬碳复合电极A。

[0011] 对比例2:

以市场上购置的硬碳负极材料(厂家:深圳贝特瑞科技有限公司,型号:HC-1)与粘结剂、导电剂(比例为,硬碳:聚偏氟乙烯:SP=90:5:5)混合后添加到150ml的N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀后,涂覆于铜箔,干燥完毕后得到负极极片。

[0012] 1)电化学性能测试

分别以实施例1-3和对比例1-2所得复合负极片为负极,以磷酸铁锂为正极材料,采用LiPF₆/EC+DEC(EC、DEC体积比1:1,1.3mol/L)为电解液,Celgard 2400膜为隔膜,制备出5AH软包电池A1、A2、A3、B1、B2。

[0013] 将实施例1-3及对比例1-2中的锂离子电池按照《FreedomCAR混合动力汽车电池检测手册-2016E》中的方法测试电池的内阻,测试结果如表1所示。

[0014] 将实施例1-3及对比例1-2中的负极片按照如下方法测试吸液速度:在手套箱中,选取1cm×1cm的负极复合极片,在滴定管中吸入电解液,并滴定在极片上,直至电解液在极片表面明显无电解液时终止,记下时间和电解液的滴加量,即得吸液速度。

[0015] 将实施例1-3及对比例1-2中的锂离子电池在温度为 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 下,以1.0C/1.0C的倍率充放电,测试电池的能量密度及循环性能,测试结构如表1所示。实施例1-3及对比例1-2的锂离子电池的循环寿命曲线如图2所示。

[0016] 表1 实施例1-3及对比例1-2中的电化学性能测试结果

	直流内阻 (mΩ)	吸液速度 (ml/min)	循环性能 (500次保持率)	能量密度 (Wh/kg)
实施例1	4.18	4.7	95.7%	136.5
实施例2	4.25	4.5	94.5%	135.4
实施例3	4.29	4.1	93.6%	134.9
对比例1	5.92	3.0	90.9%	130.5
对比例2	7.91	2.8	88.5%	118.4

由表1可以看出,实施例制备出的锂离子电池,在内阻、吸液性能、循环及其能量密度方面明显优于对比例,其原因是实施例集流体采用泡沫状铜箔,具有较大的孔隙率,可以容纳更多的活性物质提高其能量密度和吸液能力,同时对负极进行补锂可以大幅度提高电池的首次效率,并进一步提高其克容量发挥,并提高其锂离子电池的能量密度。同时由于负极极片硬碳复合材料中进行了补锂,提高其充放电锂离子的数量并提高其传输速率,从而降低其内阻。同时利用泡沫状铜箔膨胀率高的特点,降低其充放电过程中的膨胀率,提高其循环性能。

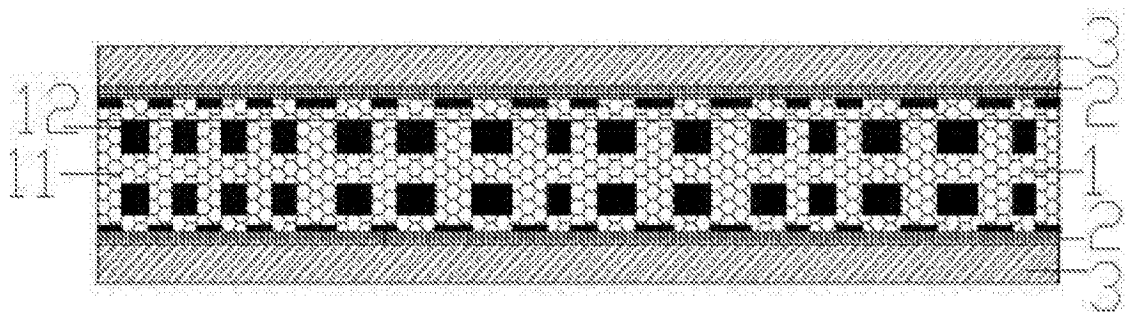


图1

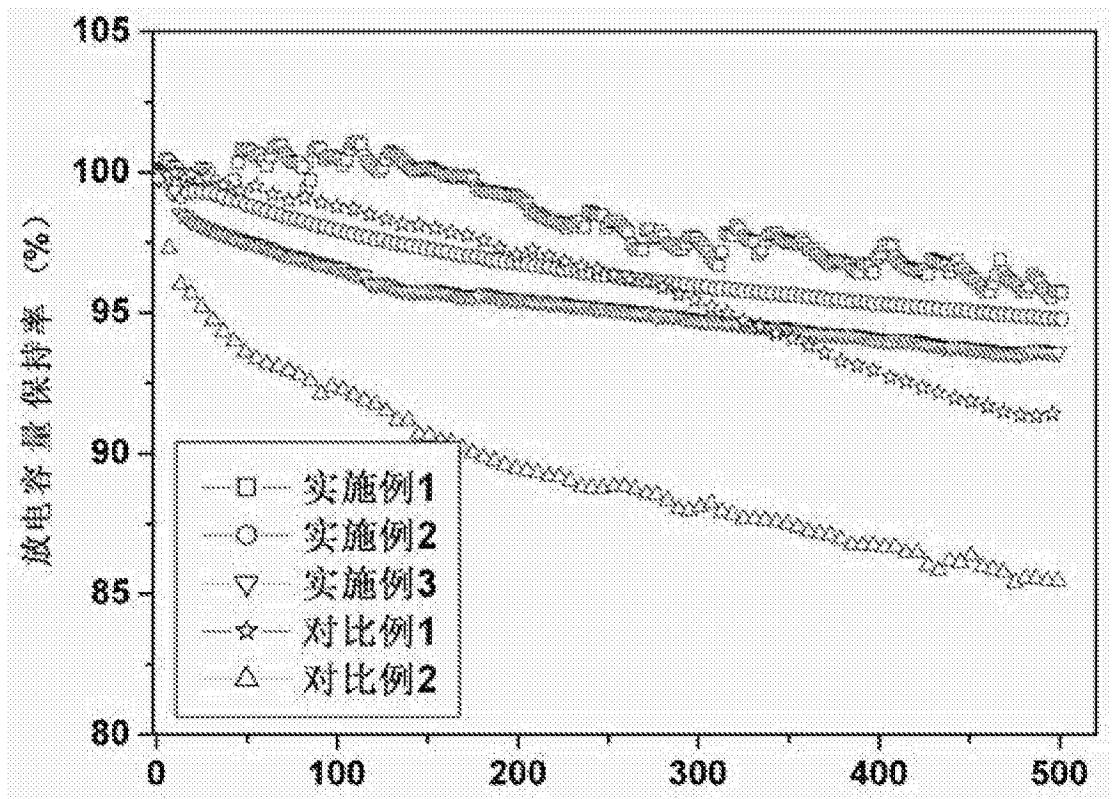


图2