



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972151 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710181934.3

(22)申请日 2017.03.24

(71)申请人 江苏乐能电池股份有限公司

地址 212300 江苏省镇江市丹阳市皇塘镇
工业区A区

(72)发明人 丁建民

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 40/00(2011.01)

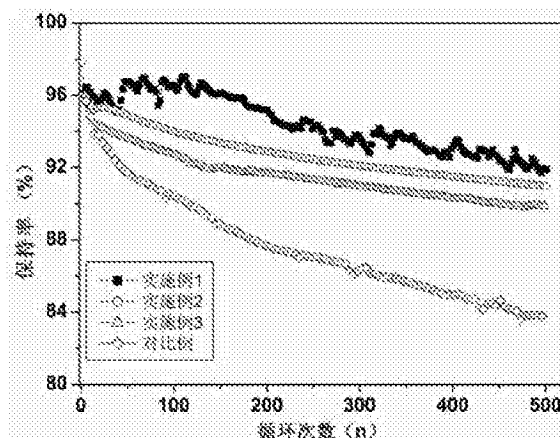
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池负极复合极片及其锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池负极复合极片及其锂离子电池,其制备过程包括:1)溶液A的制备;2)材料B的制备;3)硅/二氧化钛/碳复合极片制备。其制备出的复合负极极片中利用二氧化钛材料的零应变特性和较高的电压平台,降低材料在充放电过程中的膨胀率和提高电池安全性能。同时TiO₂/C包覆层提高了复合材料的电导率,并且多孔的结构有效抑制了硅循环过程中的体积变化,此外TiO₂/C作为骨架支撑也为锂离子的传输提供了三维空间的传输通道。同时此负极极片不需要粘结剂和导电剂直接作为负极极片使用。其制备出的复合负极极片具有克容量高、倍率性能佳及其吸液保液能力强等特性,尤其适合于高比能量密度电池对负极材料的要求。



1. 一种锂离子电池负极复合极片的制备方法, 由硅、氧化钛、碳及其铜箔组成, 包括以下步骤: 1) 溶液A的制备; 2) 极片B的制备; 3) 硅/氧化钛/碳复合材料制备; 其特征在于:

1)、溶液A的制备: 将0.1~0.5g硅粉均匀分散在5mL的二甲基甲酰胺中, 再加入0.1~0.5g的聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯物质超声分散形成均匀的悬浮液, 然后在悬浮液中加入0.7~0.9g的钛酸四丁酯, 0.2~0.3g的去离子水和0.25~0.35 g的三乙醇胺, 磁力搅拌形成均匀的混合液, 在室温下缓慢水解12h, 最后加入0.2~0.4g的聚甲基丙烯酸甲酯和0.1ml的双氧水, 磁力搅拌1 h获得均匀的粘稠的悬浮液A;

2)、极片B的制备: 将悬浮液A涂覆在铜箔上, 并在60 °C干燥8h得到Si/TBOT/PMMA极片, 再将极片在碳酸锂溶液浸泡1-5h, 干燥后得到极片B;

3)、硅/二氧化钛/碳复合极片的制备: 将极片B置于管式炉中, 在N₂保护气氛下, 1~5°C/min升温至300~500°C并保温4~8h, 之后降温到室温, 得到最终的硅/二氧化钛/碳复合极片。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池负极复合极片及其锂离子电池, 其特征在于: 所述的步骤1) 中的硅粉直径为30~100nm。

3. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池负极复合极片及其锂离子电池, 其特征在于: 所述的步骤2) 中的碳酸锂浓度为0.1~0.5mol/L。

4. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池负极复合极片及其锂离子电池, 其特征在于: 所述的双氧水的浓度为0.5~30%。

一种锂离子电池负极复合极片及其锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料制备领域,具体地说是一种锂离子电池负极复合极片及其锂离子电池。

背景技术

[0002] 硅碳负极材料是近几年发展起来一种新型负极材料,并以其高容量等特性而应用于高比能量电池上,但是硅碳负极材料在使用过程中,纯硅材料在电池充放电过程中存在巨大的体积变化,这种巨大的体积变化会导致制备的极片粉化,导致活性材料从负极极板上脱落,造成电极活性物质与集流体的分离,从而严重影响电池的循环性能;同时硅材料极易团聚,造成其电池的循环性能较差。而硅材料的纳米化则是降低材料膨胀系数的一种方法,但是纳米硅会造成材料的加工性能变差,与电解液的副反应较多,同样会影响其材料的循环性能。因此通过硅材料的包覆改性以降低材料的膨胀率和材料的副反应发生是一种不错的选择。

[0003] 二氧化钛材料被认为是一种优异的负极材料或包覆材料,其脱嵌锂电压平台在1.75V 左右,有效的避免了锂枝晶的产生,提高了电池的使用安全。另外其钛氧形成八面体结构,这种结构在充放电过程中体积变化比较小,使得循环性能比较稳定。但是,尽管二氧化钛的理论比容量达到 335mAh g^{-1} ,但在实际使用中一般每摩尔的二氧化钛仅能实现脱嵌0.5 摩尔的锂,比容量约为 168mAh g^{-1} ,较低的比容量也极大程度上限制了其实际应用。因此作为材料的包覆层使用更为合适。同时纳米化的二氧化钛又可以为硅材料在使用过程中提供膨胀空间,并降低其硅材料的膨胀率。但是二氧化钛对电解液的选择性较高,容易造成电池的成本增加,如在其表面包覆一层碳材料,不但可以降低材料与电解液的副反应,而且可以提高其材料的导电性和加工性能。

发明内容

[0004] 针对目前硅材料在使用过程中膨胀率高,循环性能差等缺陷,本发明的目的之一是提供一种核壳结构的硅碳复合材料,以降低其材料的膨胀率和导电性,同时又可以提高材料的倍率性能和安全性能。

[0005] 本发明的目的之二是采用硅/二氧化钛/碳材料制备出负极极片,并应用于锂离子电池。

[0006] 本发明的技术方案是通过以下方式实现的:一种锂离子电池负极复合极片的制备方法,由硅、氧化钛、碳及其铜箔组成,包括以下步骤:1) 溶液A的制备;2) 极片B的制备;3) 硅/氧化钛/碳复合材料制备;其特征在于:

制备出的负极极片是其详细的制备过程如下:

1)、溶液A的制备:将 $0.1\sim 0.5\text{g}$ 硅粉均匀分散在 5mL 的二甲基甲酰胺(DMF)中,再加入 $0.1\sim 0.5\text{g}$ 的聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯物质(简称P123)超声分散形成均匀的悬浮液,然后在悬浮液中加入 $0.7\sim 0.9\text{g}$ 的钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, TBOT), $0.2\sim 0.3\text{g}$ 的去离子水和

0.25~0.35 g的三乙醇胺($C_6H_{15}NO_3$),磁力搅拌形成均匀的混合液,再在室温下缓慢水解12h,最后加入0.2~0.4g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和0.1ml的双氧水,磁力搅拌1 h获得均匀的粘稠的悬浮液A;

所述的纳米硅直径为30~100nm;

2)、极片B的制备:将悬浮液A涂覆在铜箔上,并在60 °C干燥8h得到Si/TBOT/PMMA极片,再将极片在碳酸锂溶液浸泡1~5h,干燥后得到极片B;由钛酸四丁酯在高温下进行水热反应生成纳米级二氧化钛;

3)、硅/二氧化钛/碳复合极片的制备

将极片B置于管式炉中,在 N_2 保护气氛下,1~5°C/min升温至300~500°C并保温4~8h,之后降温到室温,得到最终的硅/二氧化钛/碳复合极片。由于在高温下包覆层聚甲基丙烯酸甲酯碳化生成碳材料。

[0007] 所述的碳酸锂浓度为0.1~0.5mol/L。

[0008] 所述的双氧水的浓度为0.5~30%。

[0009] 本发明的有益效果:二氧化钛材料的零应变特性和较高的电压平台,降低材料在充放电过程中的膨胀率和提高电池安全性能,同时 TiO_2/C 基体提高了复合材料的电导率,并且多孔的结构有效抑制了硅循环过程中的体积变化,此外 TiO_2/C 作为骨架支撑也为锂离子的传输提供了三维空间的传输通道。同时此负极极片不需要粘结剂和导电剂直接作为负极极片使用,提高了电池的能量密度。同时采用的双氧水为弱氧化剂,与碳作用会氧化碳的无定形部分增大其比表面积,并形成纳米级孔洞结构,为之后硅碳复合充放电膨胀提供缓冲作用,提高其循环性能和吸液能力。

附图说明

[0010] 图1为实施例与对比例制备出的电池的循环曲线比较图。

具体实施方式

[0011] 实施例1:

一种锂离子电池负极复合极片的制备方法,有以下步骤:

1、溶液A的制备:将0.3g粒径为50nm的硅粉加入到5mL的二甲基甲酰胺(DMF)中,之后再加入0.3g的聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯物质(简称P123)超声分散形成均匀的悬浮液,然后在悬浮液中加入0.8g的钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$,TBOT),0.3g的去离子水和0.3g的三乙醇胺($C_6H_{15}NO_3$),磁力搅拌形成均匀的混合液,再在室温下缓慢水解12h,最后加入0.3g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其浓度为10%的0.1ml的双氧水并磁力搅拌1 h获得均匀的粘稠的悬浮液A。

[0012] 2、极片B的制备:将悬浮液涂覆在10微米铜箔上,并在60 °C干燥8h得到Si/TBOT/PMMA极片,之后将极片在溶剂为100ml,浓度为0.3mol/L的碳酸锂溶液浸泡3h,干燥后得到极片B。

[0013] 3、硅/二氧化钛/碳复合极片的制备:将极片B置于管式炉中,在 N_2 保护气氛下,(1~5)°C/min升温至(300~500)°C并保温(4~8)h,之后降温到室温,得到最终的硅/二氧化钛/碳复合极片。

[0014] 实施例2:

1、溶液A的制备:将0.1g粒径为30nm的硅粉均匀分散在5mL的二甲基甲酰胺(DMF)中,之后再加入0.1g的聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯物质(简称P123)超声分散形成均匀的悬浮液,然后在悬浮液中加入0.7g的钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$,TBOT),0.2g的去离子水和0.25g的三乙醇胺($C_6H_{15}NO_3$),磁力搅拌形成均匀的混合液,再在室温下缓慢水解12h,最后加入0.2g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其浓度为30%的0.1ml的双氧水并磁力搅拌1 h获得均匀的粘稠的悬浮液A。

[0015] 2、极片B的制备:将悬浮液涂覆在铜箔上,并在60℃干燥8h得到Si/TBOT/PMMA极片,之后将极片放置在容积为100ml,浓度为0.1mol/L的在碳酸锂溶液浸泡1h,干燥后得到极片B。

[0016] 3、硅/二氧化钛/碳复合极片的制备:将极片B置于管式炉中,在 N_2 保护气氛下,1℃/min升温至300℃并保温4h,之后降温到室温,得到最终的硅/二氧化钛/碳复合极片。

[0017] 实施例3:

1、溶液A的制备:将0.5g粒径为100nm的硅粉均匀分散在5mL的二甲基甲酰胺(DMF)中,之后再加入0.5g的聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯物质(简称P123)超声分散形成均匀的悬浮液,然后在悬浮液中加入0.9g的钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$,TBOT),0.3g的去离子水和0.35g的三乙醇胺($C_6H_{15}NO_3$),磁力搅拌形成均匀的混合液,再在室温下缓慢水解12h,最后加入0.4g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其浓度为0.5%的0.1ml的双氧水并磁力搅拌1 h获得均匀的粘稠的悬浮液A。

[0018] 2、极片B的制备:将悬浮液涂覆在铜箔上,并在60℃干燥8h得到Si/TBOT/PMMA极片,之后将极片放置在容积为100ml,浓度为0.5mol/L的碳酸锂溶液浸泡5h,干燥后得到极片B。

[0019] 3、硅/二氧化钛/碳复合极片的制备:将极片B置于管式炉中,在 N_2 保护气氛下,5℃/min升温至500℃并保温8h,之后降温到室温,得到最终的硅/二氧化钛/碳复合极片。

[0020] 对比例:将0.3g粒径为50nm的硅粉,0.2g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)添加到5mL的二甲基甲酰胺(DMF)并磁力搅拌1h,之后涂覆于10微米的铜箔上,并在管式炉中,在 N_2 保护气氛下,3℃/min升温至400℃并保温6h,之后降温到室温,得到最终的硅/碳复合极片。

[0021] 电化学性能测试:

分别以实施例1-3和对比例所得复合负极片为负极,以磷酸铁锂为正极材料,采用 $LiPF_6/EC+DEC$ (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和B1

本试验例检测各实施例和对比例的锂离子电池负极极片的吸液保液能力及其软包电池的循环性能和能量密度,结果如表1和表2和附图1所示。

[0022] 其中循环性能测试方法为:温度 $25 \pm 3^\circ C$,充放电倍率1.0C/1.0C,循环次数500次。

[0023] 表1、各实施例和对比例的负极极片的吸液保液能力试验结果

序号	吸液速度(mL/min)	保液率(24h电解液量/0h电解液量)
实施例1	7.9	92.3%
实施例2	6.7	91.9%
实施例3	6.6	90.6%

对比例	3.5	82.7%
-----	-----	-------

由表1的试验结果可知,本发明的锂离子电池负极极片与对比例相比具有良好的吸液保液能力,由于硅材料表面包覆有高比表面积的纳米结构的二氧化钛,提高其负极极片的吸液保液能力。

[0024] 表2、实施例与对比例的倍率和循环性能比较

项目		倍率性能					循环性能		
		0.5C	1.0C	2.0C	4.0C	8.0C	初始容量	500次后容量	保持率
实施例1	容量/Ah	5.1	4.9	4.8	4.7	4.5	5.12	4.70	91.82
	保持率/%	100	96.2	94.3	91.6	88.1			
实施例2	容量/Ah	5.2	5.0	4.9	4.7	4.6	5.16	4.69	90.95
	保持率/%	100	96.1	94.1	90.8	88.0			
实施例3	容量/Ah	5.2	5.0	4.9	4.7	4.5	5.17	4.64	89.85
	保持率/%	100	95.9	93.9	90.7	87.4			
对比例	容量/Ah	5.1	4.7	4.4	4.1	3.8	5.19	4.34	83.78
	保持率/%	100	96.1	86.2	80.4	74.5			

由表2可以看出,实施例在倍率性能明显优于对比例,其原因因为在硅表面包覆有层间距大,导电率高的二氧化钛,可以提高锂离子的传输速率;同时外层包覆的炭层与电解液有良好的相容性,从而又可以提高其循环性能。

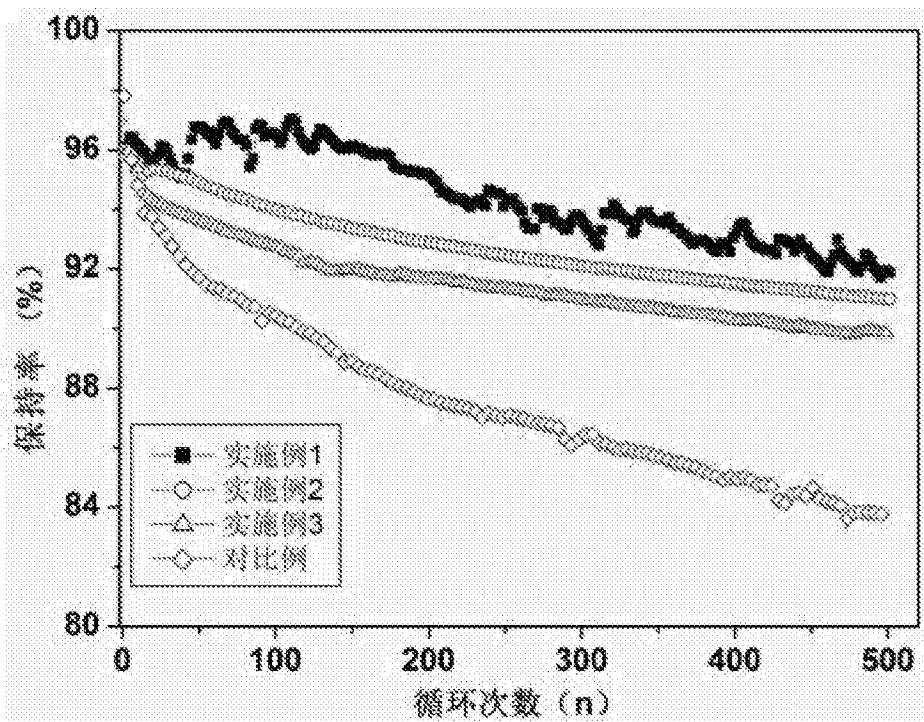


图 1