



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114709396 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202210390263.2

(22) 申请日 2022.04.14

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114709396 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 湖南蒙达新能源材料有限公司

地址 410323 湖南省长沙市浏阳高新技术
产业开发区永泰路22号

(72) 发明人 朱敏 朱罗泉 江剑兵 唐垒

朱阳 姜帆 连攀

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普
通合伙) 43114

专利代理师 钟丹

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 102593515 A, 2012.07.18

CN 106229477 A, 2016.12.14

CN 110957476 A, 2020.04.03

CN 112290091 A, 2021.01.29

CN 112786964 A, 2021.05.11

审查员 苏佳

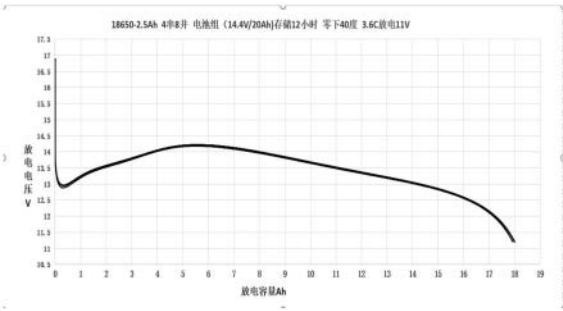
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,包括正极、负极、集流体、隔膜和电解液;所述正极的活性物质由镍钴铝和镍钴锰酸锂组成,所述负极包含中间碳微球石墨与复合硅碳材料,所述电解液由溶质、溶剂、添加剂组成,其中溶质为六氟磷酸锂,溶剂为由碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、线性羧酸酯、四氟丙基醚组成的混合液,添加剂选自氟代碳酸乙烯酯、四氟硼酸锂、二氟(草酸根)硼酸锂、丙烷磺酸内酯中的至少3种。本发明通过正、负极、集流体、隔膜、电解液各物质的协同作用,进而使得该低温倍率型锂离子电池在低温环境下具有优异的放电性能。



1. 一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,其特征在于:包括正极、负极、集流体、隔膜和电解液;所述正极的活性物质由镍钴铝和镍钴锰酸锂组成,所述负极包含中间相碳微球石墨与复合硅碳材料,所述电解液由溶质、溶剂、添加剂组成,其中溶质为六氟磷酸锂,溶剂为由碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、线性羧酸酯、四氟丙基醚组成的混合液,添加剂由氟代碳酸乙烯酯、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、丙烷磺酸内酯组成,

所述正极,按质量份数计,其组成如下:活性物质 94.45-94.8份,粘结剂1.3-1.55份,导电剂3.5-4.2份,所述导电剂为炭黑Super-P Li,粘结剂为SBR;

所述负极,按重量份数计,由如下成份组成:中间相碳微球石墨 93-95份、复合硅碳材料 5-7份,炭黑SP 1.5-1.8份,SBR 3.5-4.2份,NMP 1.5-1.8份;

所述隔膜包含基膜,以及设置于基膜双表面的纳米级勃姆石涂层,所述基膜的材质为聚乙烯,厚度为12-13 μm ,所述纳米级勃姆石涂层的厚度为1.5-2.0 μm ;

所述电解液的溶剂按质量份数计,包括如下组成:碳酸乙烯酯 15-16份,碳酸二甲酯 0.5-1份,碳酸甲基乙基酯 0.4 -0.8份,线性羧酸酯 55-60份,四氟丙基醚 0.5-1份;

所述四氟硼酸锂在电解液中的质量分数为0.5-1%,二氟草酸硼酸锂在电解液中的质量分数为0.5-1%,所述氟代碳酸乙烯酯在电解液中的质量分数为8-10%,所述丙烷磺酸内酯在电解液中的质量分数为4-5%。

2. 根据权利要求1所述的一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,其特征在于:所述镍钴锰酸锂与镍钴铝的质量比为20-40:60-80。

3. 根据权利要求1所述的一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,其特征在于:所述镍钴锰酸锂的粒径D50为5-8 μm ,镍钴铝的粒径D50为10-12 μm 。

4. 根据权利要求1所述的一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,其特征在于:所述集流体的材质为铝箔或铜箔,其中正极集流体的厚度为15-18 μm ,负极集流体的厚度为10-12 μm 。

5. 根据权利要求1所述的一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,其特征在于:所述六氟磷酸锂在电解液中的质量分数为17-17.5%。

一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,属于锂离子制备技术领域。

背景技术

[0002] 一种高倍率兼顾低温圆柱形锂电池与传统蓄电池相比,锂离子蓄电池具有高比能量、寿命长、高电压、低的自放电率和无记忆效应等优点,因此,已经成为继镉镍和氢镍蓄电池之后的第三代主要电源。以往对锂离子的研究多集中在循环性能和安全性能上。然而,随着应用领域不断拓展,锂离子电池的低温性能已成为制约其发展的瓶颈之一。传统锂离子电池工作温度在 $-20 \sim +55^{\circ}\text{C}$,但在航空航天、军工、电动车等领域,不仅要求电池能在 -40°C 正常工作[1],而且要求有较高比能量和较强的环境适应性。因此,改善锂离子电池低温性能的同时兼顾高倍率和高比能量和环境适应性是非常有意义的。

[0003] 温度对于锂离子电池有着重要的影响,过低的温度不仅会导致锂离子电池性能下降,无法正常工作,低温下充电还会导致负极析锂现象的发生,引起电池容量快速衰减,极端情况下甚至会引起正负极短路。锂离子动力电池的特性受环境温度的影响相对比较明显,当实用环境温度较低的时候它的能量和功率减退的情况比较严重,如果长时间在这种温度下使用的话还会缩短它的使用寿命。温度低电荷迁移内阻剧增是动力电池功率性能减退的主要原因。具体来说,首先锂离子电池温度低环境下的性能与它里面的电解液有关系。如果温度较低电解液电导率将降低,且温度低的环境充可能会造成析出的锂金属容易和电解液产生反应,从而使锂离子动力电池的性能进一步恶化。温度低的环境下电池中电极膜阻抗的增加是动力电池在这种温度下性能恶化的又一个原因。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,该低温高倍率型锂离子电池能够在低温环境下具有优异的高倍率放电性能。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 本发明一种高倍率兼顾低温高比能量锂离子电池,包括正极、负极、集流体、隔膜和电解液;所述正极的活性物质由镍钴铝(NCA)和镍钴锰酸锂(NCM)组成,所述负极包含中间碳微球石墨与复合硅碳材料,所述电解液由溶质、溶剂、添加剂组成,其中溶质为六氟磷酸锂,溶剂为由碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲基乙基酯(EMC)、线性羧酸酯(EA)、四氟丙基醚组成的混合液,添加剂选自氟代碳酸乙烯酯(FEC)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、二氟(草酸根)硼酸锂(LIODFB)、丙烷磺酸内酯(1,3-PS)中的至少3种。

[0007] 本发明所提供的锂离子电池,正极的活性物质由镍钴铝和镍钴锰酸锂组成,负极采用包含中间碳微球石墨与复合硅碳材料,采用中间碳微球石墨具有相对较高的比容量,使锂离子电池具有优异的导电性、高循环稳定性、高倍率性能等特点,而电解液中,采用EC、DMC及EMC、线性羧酸酯(EA)、再加入四氟丙基醚0.5%(TTE)为“惰性”溶剂进行稀释等组成的溶剂体系,可减缓电解液随温度降低时的液相过程变化程度,改善锂离子电池的低温放

电性能。同时,还在电解液中加入了添加剂,所加入的添加剂使得电解液具有最佳的低温电导率和电极/电解液界面阻抗,组装的锂电池在低温下的极化程度最低、放电平台平稳。因此,本发明通过正、负极、集流体、隔膜、电解液各物质的协同作用,进而使得该低温倍率型锂离子电池在低温环境下具有优异的放电性能,经过检测显示该锂离子电池:容量为2500mAh-2600mah,能量密度为:205-210Wh/kg,低温性能如下:在25℃的环境下,10C倍率电流放电,放电容量达额定容量的95%以上;25℃时,1.6C充电/10C放电循环500次,容量保持率在87%以上;单体电芯18650-2.5Ah(10C)零下40度低温1C放电至2.0V容量保持率81%,电池成组(4串8并,14.4V/20Ah)零下40度放电容量达额定容量的87%、安全性能良好,满足UL和UN38.3安全测试要求。

[0008] 优选的方案,所述镍钴锰酸锂(NCM)与镍钴铝(NCA)的质量比为20-40:60-80。

[0009] 进一步的优选,所述镍钴锰酸锂的粒径D50为5-8 μm ,镍钴铝的粒径D50为10-12 μm 。

[0010] 优选的方案,所述正极,按质量分数计,其组成如下:活性物质94.45-94.8份,粘结剂1.3-1.55份,导电剂3.5-4.2份,所述导电剂为炭黑Super-P Li,粘结剂为SBR。

[0011] 本发明的正极材料采用镍钴锰酸锂(NCM)与镍钴铝(NCA)共同作为活性物质,且将镍钴锰酸锂(NCM)与镍钴铝(NCA)的质量比控制为20-40:60-80,最终具有最优的放电性能,另外,本发明的正极材料中,采用炭黑Super-P Li作为导电剂,炭黑Super-P Li在扫描电镜下呈链状或葡萄状,单个炭黑颗粒具有非常大的比表面积。比石墨有更好的离子和电子导电能力,炭黑颗粒的高比表面积,堆积紧密有利于颗粒之间紧密接触在一起,组成了电极中的导电网络,有利于电解质的吸附而提高离子电导率,另外,炭一次颗粒团聚形成支链结构,能够与活性材料形成链式导电结构,有助于提高材料的电子导电率,而粘结剂为SBR:SBR是一种丁苯胶乳,水性粘结剂,是由苯乙烯(Styrene)和丁二烯(Butadiene)单体以水为介质加入乳化剂引发剂等经过乳液聚合共聚生成,状态为固含量41%左右的水乳液。SBR是一种是一个亲水性和亲油性共存的物质。水性基团与箔材表面基团结合形成粘结力,有利于分散性和浆料稳定性-油性链段与负极石墨相结合形成粘结力,从而达到粘结的效果。

[0012] 优选的方案,所述负极,按重量份数计,由如下成份组成:中间相碳微球石墨93-95份、复合硅碳材料5-7份,炭黑SP 1.5-1.8份,SBR 3.5-4.2份,NMP 1.5-1.8份。

[0013] 发明人发现,将负极的组成控制在上述优选的范围,具有更优异的低温性能。

[0014] 优选的方案,所述集流体的材质为铝箔或铜箔,其中正极集流体的厚度为15-18 μm ,负极铜箔为高抗拉强度、高延伸率的负极集流体的厚度为10-12 μm 。发明人发现,适当采用厚一点的集流体能够降低内阻,高倍率放电时产生的温度。

[0015] 优选的方案,所述隔膜包含基膜,以及设置于基膜双表面的纳米级勃姆石涂层,所述基膜的材质为聚乙烯,厚度为12-13 μm ,所述纳米级勃姆石涂层的厚度为1.5-2.0 μm 。

[0016] 发明人发现,在基膜双表面各涂覆一层纳米级勃姆石。其优良的导热性可以改善锂电池隔膜导热的问题,阻燃性可以阻止电池大范围的燃烧甚至爆炸;勃姆石为板状晶体,当材料异常发热时勃姆石发生膨胀,闭合传导孔,从而阻断电流。当温度下降时材料体积收缩,电流传导孔重新被打开。因此利用勃姆石可以提高锂电池的安全性能,为高能量电池的应用提供可能。而将纳米级勃姆石涂层的厚度控制在上述范围内,最终性能最优。

[0017] 优选的方案,所述电解液的溶剂按质量份数计,包括如下组成:碳酸乙烯酯15-16份,碳酸二甲酯0.5-1份,碳酸甲基乙基酯0.4-0.8份,线性羧酸酯55-60份,四氟丙基醚0.5-

1份。

[0018] 本发明所提供的电解液,采用加入低熔点、低粘度的线性羧酸酯(EA)其可减缓电解液随温度降低时的液相过程变化程度,改善锂离子电池的低温放电性能,另外加入四氟丙基醚作为“惰性”溶剂进行稀释,从而降低粘度和提高电导率,增加电解质的润湿性,然而同时配入碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯,碳酸甲基乙基酯,在上述质量份数配方的协同作用下,使得锂电池的电解液在-40℃环境下不会明显增大,在-40℃环境下仍具有优异的放电性能。

[0019] 优选的方案,所述六氟磷酸锂在电解液中的质量分数为17-17.5%。。

[0020] 优选的方案,所述添加剂由氟代碳酸乙烯酯、四氟硼酸锂、二氟(草酸根)硼酸锂、丙烷磺酸内酯组成,其中四氟硼酸锂在电解液中的质量分数为0.5-1%,二氟草酸硼酸锂在电解液中的质量分数为0.5-1%,所述氟代碳酸乙烯酯的质量分数为8-10%,所述丙烷磺酸内酯的质量分数为4-5%。

[0021] 本发明在电解液中,还加入了多种添加剂,其中加入的四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂可使电池在宽温度范围内展现出优异的电化学性能,而氟代碳酸乙烯酯有利于低温下SEI膜的阻抗的降低,进而提高了电池的低温性能,丙烷磺酸内酯可提高电芯寿命和安全性能。

[0022] 本发明通过大量的实验,获得本发明的电解液配方,本发明的电解液,在溶质、多种溶剂、添加剂的协同作用下使得电解液具有最佳的低温电导率和电极/电解液界面阻抗,使得组装的锂电池在低温下的极化程度最低、放电平台平稳。

[0023] 有益效果

[0024] 本发明所提供的锂离子电池,正极的活性物质由镍钴铝和镍钴锰酸锂组成,负极采用包含中间碳微球石墨与复合硅碳材料,采用中间碳微球石墨具有相对较高的比容量,使锂离子电池具有优异的导电性、高循环稳定性、高倍率性能等特点,而电解液中,采用EC、DMC及EMC、线性羧酸酯(EA)、再加入四氟丙基醚0.5%(TTE)为“惰性”溶剂进行稀释等组成的溶剂体系,可减缓电解液随温度降低时的液相过程变化程度,改善锂离子电池的低温放电性能。同时,还在电解液中加入了添加剂,所加入的添加剂使得电解液具有最佳的低温电导率和电极/电解液界面阻抗,组装的锂电池在低温下的极化程度最低、放电平台平稳。因此,本发明通过正、负极、集流体、隔膜、电解液各物质的协同作用,进而使得该低温倍率型锂离子电池在低温环境下具有优异的放电性能,经过检测显示该锂离子电池:容量为2500mAh-2600mAh,能量密度为:205-210Wh/kg,低温性能如下:在25℃的环境下,10C倍率电流放电,放电容量达额定容量的95%以上;25℃时,1.6C充电/10C放电循环500次,容量保持率在87%以上;单体电芯18650-2.5Ah(10C)零下40度低温1C放电至2.0V容量保持率81%,电池成组(4串8并,14.4V/20Ah)零下40度放电容量达额定容量的87%以、安全性能良好,满足UL和UN38.3安全测试要求。

附图说明

[0025] 图1为实施例1制备的18650-2.5Ah电池,单体电池组装成电池组后(4串8并14.4V/20Ah)零下40度3.6C放电保持率。

[0026] 图2为实施例1制备的18650-2.5Ah电池1.6C充10C放循环衰减率图。

[0027] 图3为对比例1制备的单体电芯18650-2.5Ah (10C) 零下40度低温1C放电至2.0V容量保持率%对比图。

具体实施方式

[0028] 实施例1

[0029] 额定容量为2.5Ah的低温倍率型锂离子电池:由正极、负极、集流体、隔膜及电解液组成。

[0030] 其中,正极的活性物质由523NCM三元活性物质(粒径D50为5-8 μm)以及正极NCA三元活性物质(粒径D50为10-12 μm .)按质量比为30:70混合获得。

[0031] 所述正极按质量百分比计,成份组成如下:活性物质94.61份,粘结剂PVDF1.5份,导电剂炭黑Super-P Li4.2份。

[0032] 其中,负极按质量分数计,由如下组份组成:中间相碳微球石墨93份、复合硅碳材料7份、导电剂SP 1.6份、粘结剂CMC 1.8份、粘结剂SBR 4.15份、NMP1.5份;

[0033] 以铝箔为正极集流体,厚度为15-18 μm ,

[0034] 以铜箔为高抗拉强度、高延伸率的铜箔负极集流体,厚度为10-12 μm 。

[0035] 其中隔膜包含基膜,以及设置于基膜双表面的纳米级勃姆石涂层,隔膜的厚度为14 μm ,纳米勃姆石的厚度为2 μm 。

[0036] 电解液由溶质、溶剂、添加剂组成,其中溶质为六氟磷酸锂,在电解液中的质量分数为17%。

[0037] 电解液的溶剂按质量份数计,包括如下组成:碳酸乙烯酯15份,碳酸二甲酯0.5份,碳酸甲基乙基酯0.4份,线性羧酸酯55份,四氟丙基醚0.5份。

[0038] 添加剂由氟代碳酸乙烯酯、四氟硼酸锂、二氟(草酸根)硼酸锂、丙烷磺酸内酯组成,其中四氟硼酸锂在电解液中的质量分数为0.7%,二氟草酸硼酸锂在电解液中的质量分数为0.8%,所述氟代碳酸乙烯酯的质量分数为9%,所述丙烷磺酸内酯的质量分数为4.5%。

[0039] 按上述成份组成制作成18650-2.5Ah电池,进行电化学性能测试,如图1、图2所示,其中单体电池1.6C充10C放循环500周,单体电芯18650-2.5Ah (10C) 零下40度低温1C放电至2.0V容量保持率81%,单体电池组装成电池组后(4串8并14.4V/20Ah) 零下40度3.6C放电保持率87%以上。

[0040] 对比例1

[0041] 其他条件与实施例1相同,仅是溶剂中不包含EA与四氟丙基醚。制作成18650-2.5Ah单体电池,进行电化学性能测试,如图3所示,其中单体电池零下40度1C放电至2.0V保持率46%,该发明专利电解液配方所制作成18650-2.5Ah电池,进行电化学性能测试,图3所示,其中单体电池零下40度1C放电至2.0V保持率81%。

[0042] 对比例2

[0043] 其他条件与实施例1相同,仅是添加剂中不包含氟代碳酸乙烯酯。由于不能形成稳定的SEI膜,循环性能降低。

[0044] 对比例3

[0045] 其他条件与实施例1相同,仅是负极集流体的厚度为6-8 μm 。在低温-40度使用量,

负极材料可能脱落引起容量降低,性能下降,电阻增加,产热增加等安全隐患。

[0046] 对比例4

[0047] 其他条件与实施例1相同,仅是电解液中不包含四氟硼酸锂添加剂的,在低温下性能降低。

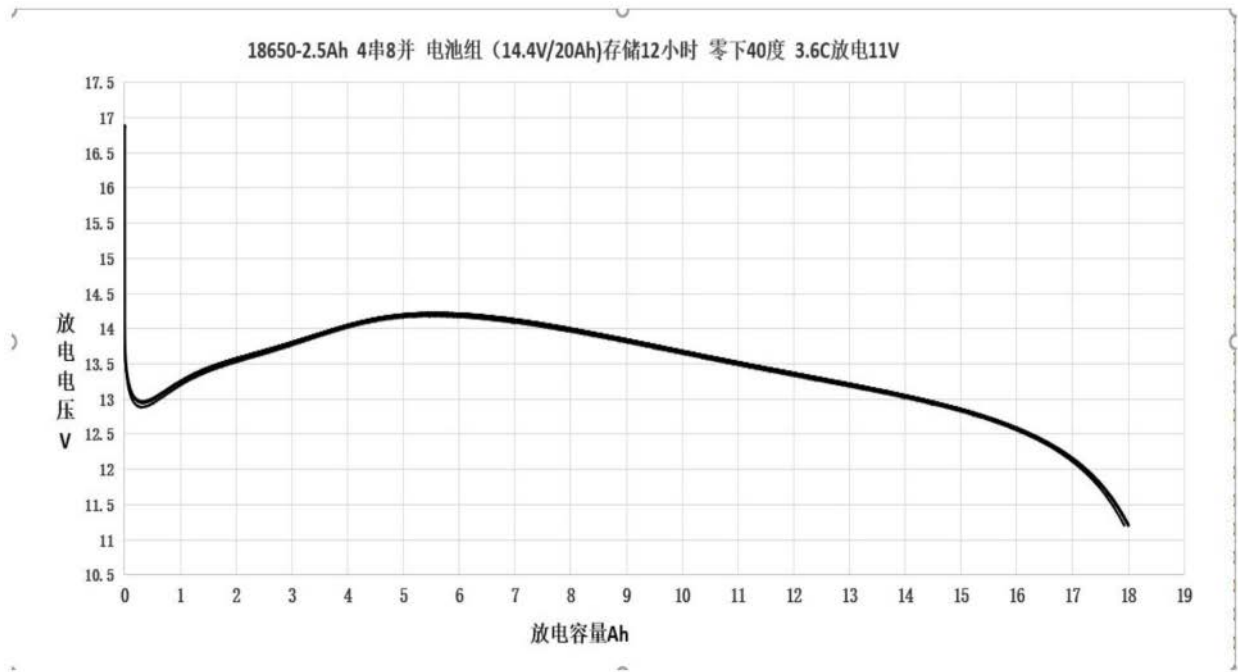


图1

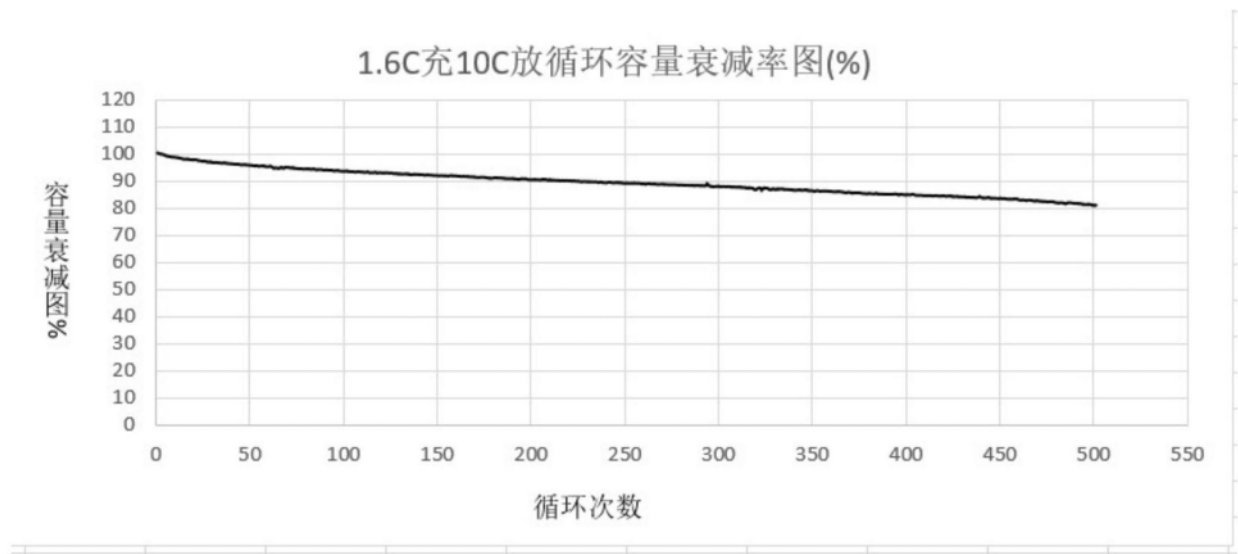


图2

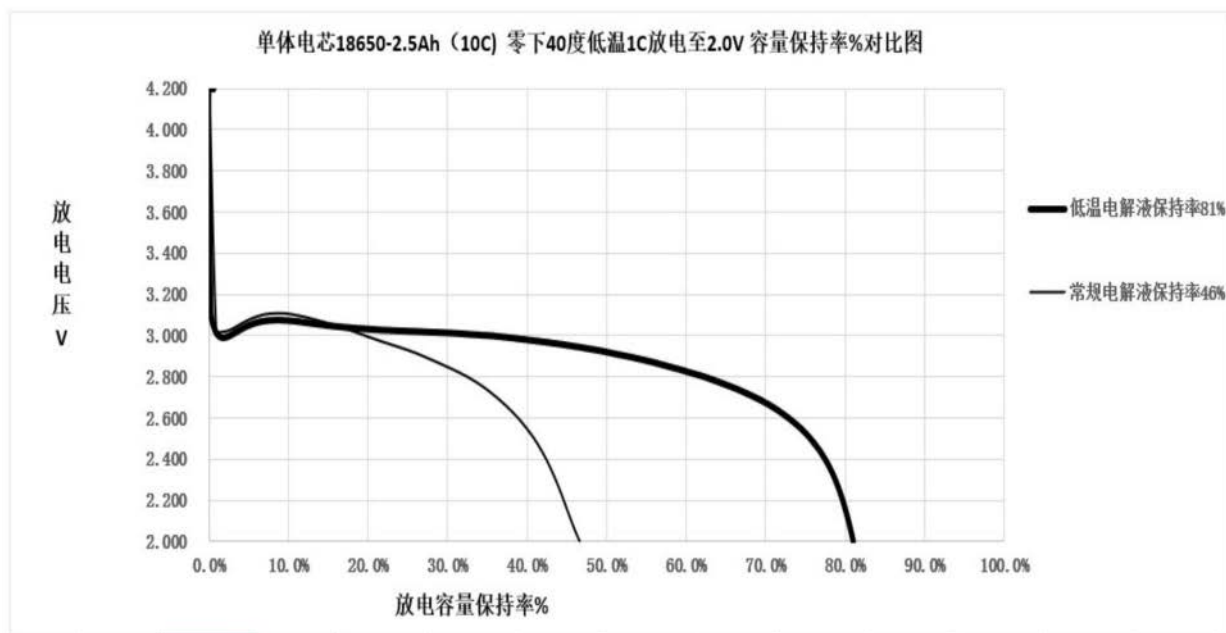


图3