



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102544576 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201210039230. X

(22) 申请日 2012. 02. 21

(71) 申请人 东莞新能源科技有限公司

地址 523808 广东省东莞市松山湖科技产业
园区北部工业园工业西路 1 号

(72) 发明人 张耀

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 曹玉平

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 4/131(2010. 01)

B32B 3/24(2006. 01)

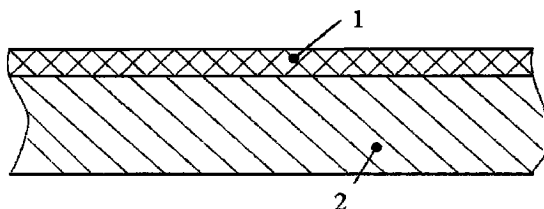
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种锂离子电池

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种具有较长循环寿命的锂离子电池,包括正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质、负极集流体和涂覆在负极集流体上的负极活性物质、隔膜以及电解液,所述正极活性物质为磷酸铁锂和 / 或锰酸锂,所述隔膜为复合隔膜,所述复合隔膜包括至少一层全固态聚合物层和至少一层微孔膜层。相对于现有技术,本发明中全固态聚合物电解质起到阻挡 Fe 和 Mn 等金属锂离子从正极向负极的迁移的作用,从而减少磷酸铁锂和锰酸锂在充放电和存储过程中由于 Fe 和 Mn 离子在正极溶解并在负极析出引起的容量和功率衰减;而多孔膜起支撑作用,并具有高的锂离子电导率,因此二者的复合能有效提高循环和存储寿命。



1. 一种锂离子电池,包括正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质、负极集流体和涂覆在负极集流体上的负极活性物质、隔膜以及电解液,其特征在于:所述正极活性物质为磷酸铁锂和 / 或锰酸锂,所述隔膜为复合隔膜,所述复合隔膜包括至少一层全固态聚合物层和至少一层微孔膜层。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其特征在于:所述复合隔膜为全固态聚合物层和微孔膜层复合而成的双层结构。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其特征在于:所述复合隔膜为全固态聚合物层和位于所述全固态聚合物层两面的微孔膜层复合而成的三层结构。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其特征在于:所述复合隔膜为微孔膜层和位于所述微孔膜层两面的全固态聚合物层复合而成的三层结构。

5. 根据权利要求 1 至 4 所述的锂离子电池,其特征在于:所述全固态聚合物层包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。

6. 根据权利要求 5 所述的锂离子电池,其特征在于:所述聚合物基材为聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中的至少一种。

7. 根据权利要求 5 所述的锂离子电池,其特征在于:所述锂盐为六氟硼酸锂(LiPF_6),高氯酸锂(LiClO_4)和二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)中的至少一种,所述填料为三氧化二铝(Al_2O_3)和 / 或二氧化硅(SiO_2)。

8. 根据权利要求 5 所述的锂离子电池,其特征在于:所述聚合物基材的厚度为 0.1 ~ 10 μm 。

9. 根据权利要求 5 所述的锂离子电池,其特征在于:所述聚合物基材的厚度为 2 ~ 6 μm 。

10. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其特征在于:所述微孔膜层为多孔聚烯烃膜,无纺布或者纤维隔膜纸。

一种锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种具有较长循环寿命的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于能量密度高、功率密度高、循环寿命长、自放电小和对环境无污染等优点,不仅在消费电子产品上的应用越来越广泛,而且近年来在电动汽车和能源存储方面的应用也日益增长。与此同时,人们对锂离子电池的寿命要求越来越高,因此锂离子电池寿命的提高是目前最重要的挑战之一,特别是对正极含有磷酸铁锂或锰酸锂的锂离子电池。

[0003] 一方面,磷酸铁锂和锰酸锂由于其热稳定性好、抗滥用性能好、原材料便宜和功率特性好等优点,在电动工具、电动汽车和能源存储等方面有广泛的应用前景;而另一方面,磷酸铁锂和锰酸锂在充放电和存储过程中由于Fe和Mn离子在正极溶解并在负极析出引起较大的容量和功率衰减。

[0004] 为了解决Fe和Mn离子的溶解和析出问题,目前广泛采用的方法包括:

[0005] 在磷酸铁锂和锰酸锂材料的表面包覆和掺杂陶瓷材料,如 Al_2O_3 等;采用比 $LiPF_6$ 热稳定性更好的锂盐,比如LiBOB等;采用电解液正极成膜添加剂抑制金属离子的溶出;采用电解液负极成膜添加剂抑制Fe和Mn离子在负极表面的还原。一般地,Fe和Mn离子在负极表面的还原是导致锂离子电池容量和功率衰减的最重要因素,而金属离子在正极的溶解本身影响有限。其中采用电解液负极成膜添加剂抑制Fe和Mn离子在负极表面的还原的方法由于在负极表面的成膜,会带来一定程度上的容量损失。

[0006] 基于以上考虑,可以考虑采用一种能够阻挡Fe和Mn等金属锂离子从正极向负极的迁移的隔膜来解决Fe和Mn离子的溶解和析出的问题。现有技术中的阻挡Fe和Mn等金属锂离子从正极向负极的迁移的复合隔膜具有采用无机固态电解质和多孔膜复合的形式,其中的无机固态电解质一般锂离子电导率低的特点,并且无机固态电解质一般是通过磁控溅射等昂贵的方法制备,成本高,效率低。

[0007] 因此,确有必要提供一种制备方法简单、且包含能够阻挡Fe和Mn等过渡金属从正极迁移到负极的复合隔膜的锂离子电池。

发明内容

[0008] 本发明的目的之一在于:针对现有技术的不足,而一种制备方法简单、且包含能够阻挡Fe和Mn等过渡金属从正极迁移到负极的复合隔膜的锂离子电池。

[0009] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种锂离子电池,包括正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质层、负极集流体和涂覆在负极集流体上的负极活性物质层、隔膜以及电解液,所述正极活性物质为磷酸铁锂和/或锰酸锂,所述隔膜为复合隔膜,所述复合隔膜包括至少一层全固态聚合

物层和至少一层微孔膜层。一般地,全固态聚合物电解质常温锂离子电导率低,单独使用时为了提高常温锂离子电导率,一般通过减小全固态聚合物层的厚度,但薄的全固态聚合物层的抗张强度和针刺强度满足不了要求,并且其与正极和负极的界面差;而常用的多孔膜不能够阻挡 Fe 和 Mn 等金属锂离子从正极向负极的迁移。

[0011] 相对于现有技术,本发明中全固态聚合物电解质起到阻挡 Fe 和 Mn 等金属锂离子从正极向负极的迁移的作用,从而减少磷酸铁锂和锰酸锂在充放电和存储过程中由于 Fe 和 Mn 离子在正极溶解并在负极析出引起的容量和功率衰减;而多孔膜起支撑作用,并具有高的锂离子电导率,这样全固态聚合物电解质层厚度可以大幅减小,与正极和负极的界面仍由液态电解液来维持,因此二者的复合能有效提高循环和存储寿命,又能避免单独使用全固态聚合物电解质带来的负面作用。

[0012] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述复合隔膜为全固态聚合物层和微孔膜层复合而成的双层结构。

[0013] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述复合隔膜为全固态聚合物层和位于所述全固态聚合物层两面的微孔膜层复合而成的三层结构。

[0014] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述复合隔膜为微孔膜层和位于所述微孔膜层两面的全固态聚合物层复合而成的三层结构。

[0015] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述全固态聚合物层包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。

[0016] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述聚合物基材为聚氧化乙烯 (PEO)、聚丙烯腈 (PAN) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中的至少一种。这些全固态聚合物基材可以起到阻挡 Fe 和 Mn 等金属锂离子从正极向负极的迁移的作用。

[0017] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述锂盐为六氟硼酸锂 (LiPF_6),高氯酸锂 (LiClO_4) 和二(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiTFSI) 的至少一种,在全固态聚合物中添加锂盐,是因为常温下锂离子在该聚合物中的电导率低,添加的锂盐可以作为电解液中锂盐的补充,从而可以保证锂离子较高的电导率。所述填料为三氧化二铝 (Al_2O_3) 和 / 或二氧化硅 (SiO_2),在全固态聚合物基材中添加填料,一是为了填充全固态聚合物基材中的微孔,更好的阻挡 Fe 和 Mn 等金属锂离子从正极向负极迁移,而是能够在一定程度上增强锂离子电池的安全性能。

[0018] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述聚合物基材的厚度为 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 。由于本发明中的多孔膜起到良好的支撑作用,因此全固态聚合物电解质层厚度可以大幅减小,限定为 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0019] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述聚合物基材的厚度为 $2 \sim 6\mu\text{m}$ 。

[0020] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述微孔膜层为多孔聚烯烃膜,无纺布或者纤维隔膜纸。这些微孔膜可以起到较好的支撑作用,保证抗张强度和针刺强度。

附图说明

[0021] 图 1 为本发明实施例 1 和 6 中复合隔膜的结构示意图;

[0022] 图 2 为本发明实施例 2、4 和 7 中复合隔膜的结构示意图;

[0023] 图 3 为本发明实施例 3 和 5 中复合隔膜的结构示意图。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明及其有益效果作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0025] 比较例

[0026] 正极极片制备:将 LiMnO_4 (锰酸锂)、Super-P (导电碳)、PVDF (聚偏氟乙烯) 按照质量比例为 95.0 : 2.7 : 2.3 加入 NMP 混合且搅拌均匀得到具有一定流动性的浆料,涂覆在 14 μm 厚的金属铝箔的两面,烘干成具有一定柔软度的正极极片。然后经过冷压、分条,再将用 0.5mm 厚的铝片制成的正极极耳焊接在铝箔上制得正极极片。

[0027] 负极极片的制备:以人造石墨作为负极活性物质,其中人造石墨的粒径 D50 为 18 μm ,以碳粉 (Super-P) 作为导电剂,以丁苯橡胶 (SBR) 和羧羟基纤维素钠 (CMC) 作为添加剂;上述负极活性物质、导电剂、添加剂的质量比为 95 : 2 : 3。将上述粉料投入去离子水中混合搅拌均匀得到具有流动性的负极浆料,把负极浆料涂覆在 14 μm 厚的铜箔的两面,经烘干压实得到具有一定柔软度的负极极片,然后经过冷压、分条,再将用 0.5mm 厚的镍片制成的负极极耳焊接在铜箔上制得负极极片。

[0028] 把制作好的正极极片,负极极片和隔膜通过叠片或卷绕制成裸电芯,隔膜采用常用的聚丙烯 (PP) - 聚乙烯 (PE) - 聚丙烯 PP 三层复合薄膜,然后将电池芯装入电池包装壳中,向其内注入电解液,以六氟磷酸锂 (LiPF_6) 为锂盐,以 20% 的碳酸乙烯酯,30% 的碳酸甲乙酯和 50% 的碳酸二甲酯为溶剂,再经化成,陈化等工艺制得成品电芯。

[0029] 实施例 1

[0030] 正极极片制备:将 LiMnO_4 (锰酸锂)、Super-P (导电碳)、PVDF (聚偏氟乙烯) (其中, LiMnO_4 为正极活性物质) 按照质量比例为 95.0 : 2.7 : 2.3 加入 NMP 混合且搅拌均匀得到具有一定流动性的浆料,涂覆在 14 μm 厚的金属铝箔的两面,烘干成具有一定柔软度的正极极片。然后经过冷压、分条,再将用 0.5mm 厚的铝片制成的正极极耳焊接在铝箔上制得正极极片。

[0031] 负极极片的制备:以人造石墨作为负极活性物质,其中人造石墨的粒径 D50 为 18 μm ,以碳粉 (Super-P) 作为导电剂,以丁苯橡胶 (SBR) 和羧羟基纤维素钠 (CMC) 作为添加剂;上述负极活性物质、导电剂、添加剂的质量比为 95 : 2 : 3。将上述粉料投入去离子水中混合搅拌均匀得到具有流动性的负极浆料,把负极浆料涂覆在 14 μm 厚的铜箔的两面,经烘干压实得到具有一定柔软度的负极极片,然后经过冷压、分条,再将用 0.5mm 厚的镍片制成的负极极耳焊接在铜箔上制得负极极片。

[0032] 隔膜采用全固态聚合物层 1 和微孔膜层 2 复合而成的双层结构的复合隔膜,该复合隔膜的结构示于图 1。全固态聚合物层 1 包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。其中,聚合物基材为聚氧化乙烯 (PEO),聚合物基材的厚度为 0.1 μm ,锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6),填料为三氧化二铝 (Al_2O_3)。微孔膜层 2 为聚乙烯膜层。

[0033] 把制作好的正极极片,负极极片和隔膜通过叠片或卷绕制成裸电芯,然后将电池芯装入电池包装壳中,向其内注入电解液,以六氟磷酸锂 (LiPF_6) 为锂盐,以 20% 的碳酸乙烯酯,30% 的碳酸甲乙酯和 50% 的碳酸二甲酯为溶剂,再经化成,陈化等工艺制得成品电芯。

[0034] 实施例 2

[0035] 与实施例 1 不同的是,正极活性物质为磷酸铁锂 (LiFePO_4),隔膜采用复合隔膜,其结构为全固态聚合物层 1 和位于所述全固态聚合物层 1 两面的微孔膜层 2 复合而成的三层结构,如图 2 所示。

[0036] 全固态聚合物层 1 包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。其中,聚合物基材为聚丙烯腈 (PAN),聚合物基材的厚度为 2 μm ,锂盐为高氯酸锂 (LiClO_4),填料为二氧化硅 (SiO_2)。微孔膜层 2 为聚丙烯膜层。

[0037] 其余同实施例 1,这里不再赘述。

[0038] 实施例 3

[0039] 与实施例 1 不同的是,正极活性物质为磷酸铁锂 (LiFePO_4),隔膜采用复合隔膜,其结构为微孔膜层 2 和位于所述微孔膜层 2 两面的全固态聚合物层 1 复合而成的三层结构,如图 3 所示。

[0040] 全固态聚合物层 1 包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。其中,聚合物基材为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA),聚合物基材的厚度为 4 μm ,锂盐为二(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiTFSI),填料为二氧化硅 (SiO_2) 和三氧化二铝 (Al_2O_3) 的混合物。微孔膜层 2 为聚丙烯 (PP)-聚乙烯 (PE)-聚丙烯 PP 三层复合薄膜。

[0041] 其余同实施例 1,这里不再赘述。

[0042] 实施例 4

[0043] 与实施例 1 不同的是,正极活性物质为磷酸铁锂 (LiFePO_4),隔膜采用复合隔膜,其结构为全固态聚合物层 1 和位于所述全固态聚合物层 1 两面的微孔膜层 2 复合而成的三层结构,如图 2 所示。

[0044] 全固态聚合物层 1 包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。其中,聚合物基材为聚氧化乙烯 (PEO),聚合物基材的厚度为 6 μm ,锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6),填料为二氧化硅 (SiO_2) 和三氧化二铝 (Al_2O_3) 的混合物。微孔膜层 2 为聚乙烯膜层。

[0045] 其余同实施例 1,这里不再赘述。

[0046] 实施例 5

[0047] 与实施例 1 不同的是,正极活性物质为锰酸锂 (LiMnO_4),隔膜采用复合隔膜,其结构为微孔膜层 2 和位于所述微孔膜层 2 两面的全固态聚合物层 1 复合而成的三层结构,如图 3 所示。

[0048] 全固态聚合物层 1 包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。其中,聚合物基材为聚丙烯腈 (PAN),聚合物基材的厚度为 8 μm ,锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6) 和高氯酸锂 (LiClO_4) 的混合锂盐,填料为二氧化硅 (SiO_2)。微孔膜层 2 为纤维隔膜纸。

[0049] 其余同实施例 1,这里不再赘述。

[0050] 实施例 6

[0051] 与实施例 1 不同的是,正极活性物质为锰酸锂 (LiMnO_4),隔膜采用全固态聚合物层 1 和微孔膜层 2 复合而成的双层结构的复合隔膜,该复合隔膜的结构示于图 1。

[0052] 全固态聚合物层 1 包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。其中,聚合物基材为聚丙烯腈 (PAN),聚合物基材的厚度为 10 μm ,锂盐为二(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiTFSI),填料为二氧化硅 (SiO_2)。微孔膜层 2 为无纺布。

[0053] 其余同实施例 1,这里不再赘述。

[0054] 实施例 7

[0055] 与实施例 1 不同的是,正极活性物质为磷酸铁锂 (LiFePO_4),隔膜采用复合隔膜,其结构为全固态聚合物层 1 和位于所述全固态聚合物层 1 两面的微孔膜层 2 复合而成的三层结构,如图 2 所示。

[0056] 全固态聚合物层 1 包括聚合物基材和填充于基材的锂盐以及填料。其中,聚合物基材为聚氧化乙烯 (PEO),聚合物基材的厚度为 $1\mu\text{m}$,锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6),填料为二氧化硅 (SiO_2)。微孔膜层 2 为聚乙烯膜层。

[0057] 其余同实施例 1,这里不再赘述。

[0058] 将比较例 1 和实施例 1 至 7 所得电池在 25°C 下做循环测试,记录循环 800 次后的容量保持率,结果示于表 1。

[0059] 表 1:比较例 1 和实施例 1 至 7 所得电池在 25°C 下循环 800 次后的容量保持率

[0060]

组别	循环 800 次后的容量保持率
比较例 1	70%
实施例 1	85%
实施例 2	86%
实施例 3	87%
实施例 4	88%
实施例 5	86%
实施例 6	85%
实施例 7	84%

[0061] 由表 1 可知,采用本发明的至少一层全固态聚合物层和至少一层微孔膜层复合而成的复合隔膜能够大幅度提高锂离子电池的循环性能,延长锂离子电池的循环寿命。

[0062] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行变更和修改。因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。

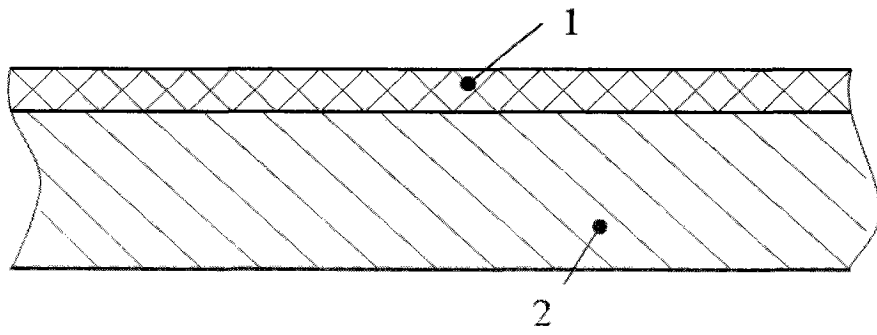


图 1

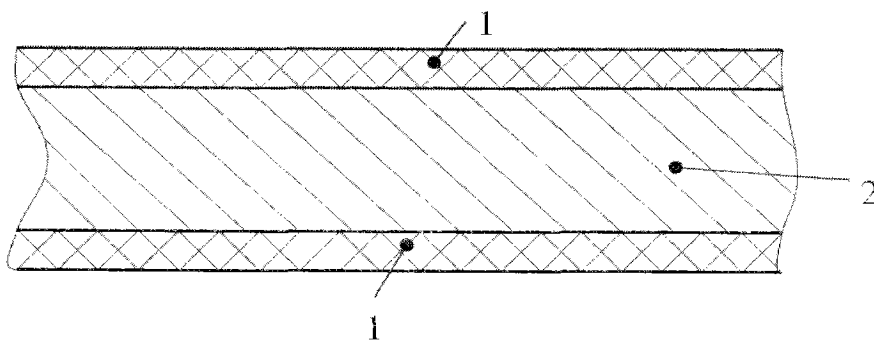


图 2

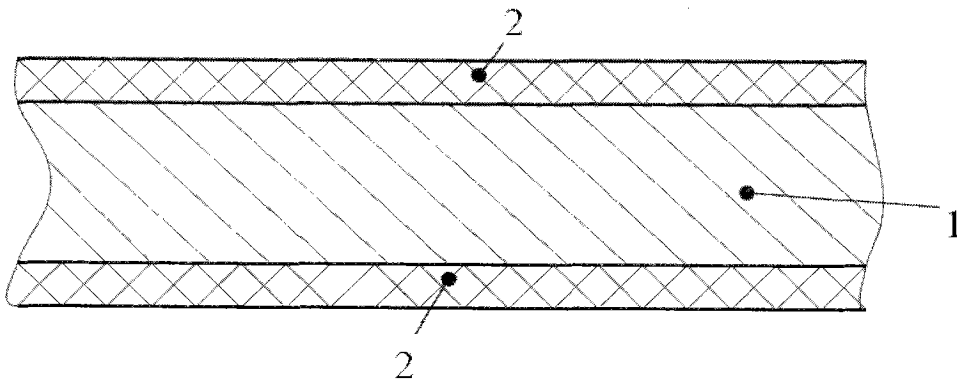


图 3