



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110739443 A

(43)申请公布日 2020.01.31

(21)申请号 201811462527.0

H01M 4/136(2010.01)

(22)申请日 2018.11.30

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/0585(2010.01)

(30)优先权数据

10-2018-0083206 2018.07.18 KR

(71)申请人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

申请人 起亚自动车株式会社

忠南大学校产学协力团

(72)发明人 林裁敏 成柱咏 张容准 金种宪

金千中 金炫奭

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 陈鹏 李静

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

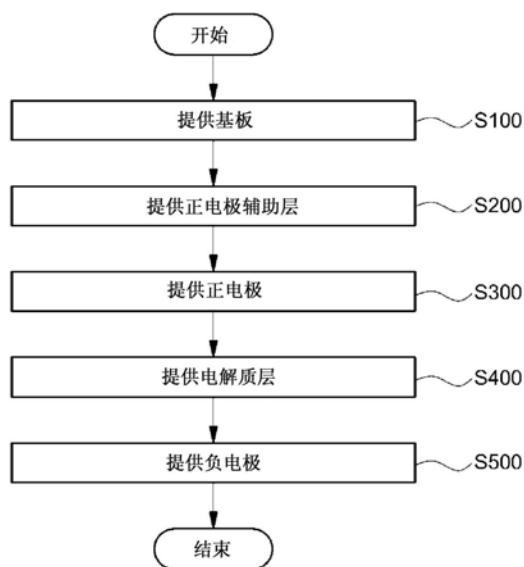
权利要求书1页 说明书6页 附图8页

(54)发明名称

车辆用锂离子电池及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及车辆用锂离子电池及其制造方法。所述电池包括基板；正电极辅助层，设置于所述基板上并包括铂、金、钯、银或其组合中的至少一种；正电极，设置于所述正电极辅助层上并包括选自 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 或其组合中的至少一种的活性材料；电解质层，设置于所述正电极上；和负电极，设置于所述电解质层上。



1. 一种车辆用锂离子电池,包括:
基板;
正电极辅助层,设置于所述基板上,所述正电极辅助层包括铂、金、钯、银或其组合中的至少一种;
正电极,设置于所述正电极辅助层上,所述正电极包括选自 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 或其组合中的至少一种的活性材料;
电解质层,设置于所述正电极上;和
负电极,设置于所述电解质层上。
2. 根据权利要求1所述的车辆用锂离子电池,其中所述正电极辅助层的厚度小于所述正电极的厚度。
3. 根据权利要求1所述的车辆用锂离子电池,其中所述正电极辅助层的厚度为100nm至500nm。
4. 根据权利要求1所述的车辆用锂离子电池,其中所述电池进一步包括:
粘合层,设置于所述基板和所述正电极辅助层之间。
5. 根据权利要求4所述的车辆用锂离子电池,其中所述粘合层包含Ti、Al、Cu或其组合中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的车辆用锂离子电池,其中所述正电极在4.0V至10.0V的电压下有活性。
7. 根据权利要求1所述的车辆用锂离子电池,其中所述基板包括不锈钢。
8. 根据权利要求1所述的车辆用锂离子电池,其中所述正电极辅助层配置成抑制包含于所述基板中的铁向所述正电极扩散。
9. 一种用于制造车辆用锂离子电池的方法,包括:
提供基板;
在所述基板上提供包含铂、金、钯、银或其组合中的至少一种的正电极辅助层;
在所述正电极辅助层上提供正电极;
在所述正电极上提供电解质层;和
在所述电解质层上提供负电极。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中提供所述正电极辅助层包括在所述基板上沉积铂、金、钯、银或其组合中的至少一种。
11. 根据权利要求9所述的方法,其中提供所述正电极包括溅射选自 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 或其组合中至少一种的活性材料。
12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述正电极辅助层的厚度小于所述正电极的厚度。
13. 根据权利要求9所述的方法,其中所述正电极辅助层的厚度为100nm至500nm。
14. 根据权利要求9所述的方法,其中所述方法进一步包括:
在所述基板和所述正电极辅助层之间提供粘合层。
15. 根据权利要求9所述的方法,其中所述基板包括不锈钢。

车辆用锂离子电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及车辆用锂离子电池及其制造方法,更具体而言,涉及由于高功率而适合用作车辆能源的车辆用锂离子电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 本节中的陈述仅提供与本公开相关的背景信息,并且可能并不构成现有技术。

[0003] 锂离子电池作为下一代车辆能源已经引起了极大的关注。为了使用锂离子电池作为车辆能源,需要开发出具有高功率的锂离子电池。

[0004] Chemical of Material, 2016 28 (8), pp 2634-2640公开了用于生产能够提供高功率的锂离子电池的高压应用的正电极(positive electrode)。当正电极由上述文献中公开的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末制成时,存在不能提供电池容量的问题。为了提供电池容量,必须对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末的表面进行涂覆或使用具有 $2.0 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 或更高的高离子电导率的电解质。这种情况还提供约80mAh/g@1循环的低容量。

发明内容

[0005] 本公开的一个方面是提供包括高压应用的正电极的车辆用锂离子电池。

[0006] 本公开的另一方面是提供用于制造包括高压应用的正电极的车辆用锂离子电池的方法。

[0007] 在一个方面中,本公开提供了车辆用锂离子电池,其包括基板,设置于所述基板上并包括铂、金、钯、银及其组合中的一种或多种的正电极辅助层,设置于所述正电极辅助层上并包括选自 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 及其组合组成的组中的活性材料的正电极,设置于所述正电极上的电解质层和设置于所述电解质层上的负电极(negative electrode)。

[0008] 所述正电极辅助层的厚度可以小于所述正电极的厚度。

[0009] 所述正电极辅助层的厚度可以为100nm至500nm。

[0010] 所述车辆用锂离子电池可以进一步包括设置于所述基板和所述正电极辅助层之间的粘合层(adhesive layer)。

[0011] 所述粘合层可以包括Ti、Al、Cu及其组合中的一种或多种。

[0012] 所述正电极可以在4.0V至10.0V的电压下有活性。

[0013] 所述基板可以包括不锈钢。

[0014] 所述正电极辅助层可以抑制包含于所述基板中的铁向所述正电极的扩散。

[0015] 在另一方面中,本公开提供了用于制造车辆用锂离子电池的方法,包括提供基板,在所述基板上提供包括铂、金、钯、银及其组合中的一种或多种的正电极辅助层,在所述正电极辅助层上提供正电极,在所述正电极上提供电解质层,和在所述电解质层上提供负电极。

[0016] 所述提供正电极辅助层可以包括在所述基板上沉积铂、金、钯、银及其组合中的一

种或多种。

[0017] 所述提供正电极可以包括溅射选自 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 及其组合组成的组的活性材料。

[0018] 所述正电极辅助层的厚度可以小于所述正电极的厚度。

[0019] 在所述提供正电极辅助层时,所述正电极辅助层的厚度可以为100nm至500nm。

[0020] 所述方法可以进一步包括在所述基板和所述正电极辅助层之间提供粘合层。

[0021] 在所述提供基板时,所述基板可以包括不锈钢。

[0022] 以下将会讨论本公开的其他方面和优选形式。

[0023] 根据本文提供的所述描述,进一步的可适用的领域将变得显而易见。应该理解的是,所述描述和具体实例仅用于举例说明的目的,并非旨在限制本公开的范围。

附图说明

[0024] 为了可以很好地理解本公开,现在将通过示例的方式,参考附图描述其各种形式,其中:

[0025] 图1A是图示说明本发明的一种形式的车辆用锂离子电池的示意性剖视图。

[0026] 图1B是举例说明本发明的一种形式的车辆用锂离子电池的示意性剖视图。

[0027] 图2是图示说明本发明的一种形式的车辆用锂离子电池的制造方法的示意性流程图。

[0028] 图3A是通过循环伏安法(cyclic voltammetry)测量的根据实施例1的锂离子电池的电流电势曲线;

[0029] 图3B是通过循环伏安法测量的根据比较实施例1的锂离子电池的电流电势曲线;

[0030] 图4A显示了根据实施例1的锂离子电池的充放电测试结果。

[0031] 图4B显示了根据比较实施例1的锂离子电池的充放电测试结果。

[0032] 图5A显示了根据实施例1的锂离子电池的使用X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy) (XPS)的深度曲线分析(depth profile analysis)的结果;和

[0033] 图5B显示了根据比较实施例1的锂离子电池的使用X-射线光电子能谱(XPS)的深度曲线分析的结果。

[0034] 本文中描述的附图仅用于图示说明目的,并非旨在以任何方式限制本公开的范围。

具体实施方式

[0035] 以下描述本质上仅是示例性的,而并非旨在限制本公开,应用或用途。应该理解的是,在整个附图中,相应的参考标号(reference numeral)表示相同或相应的部件和特征。

[0036] 在整个附图的描述中,相同的参考标号表示相同的元件。在附图中,为了清楚起见,夸大了结构的尺寸。应当理解的是,尽管本文可以使用所述术语“第一”,“第二”等描述各种元件,但这些元件不应受到这些术语限制,而仅用于将一个元件与另一个元件区分开。例如,在由本公开限定的所述范围内,第一元件可以被称为第二元件,并且类似地,第二元件可以被称为第一元件。除非上下文另有明确说明,否则单数形式也旨在包括复数形式。

[0037] 将会进一步理解的是,当在本说明书中使用时,所述术语“包括”和/或“具有”是指存在所述特征、数字、步骤、操作、元件、组分或其组合,但不排除存在或添加一个或多个其他特征、数字、步骤、操作、元素、组分或其组合。另外,应当理解的是,当诸如层、膜、区域或基板的元件被称为处于另一元件“上”时,它能够直接处于所述另一元件上,或也可以存在中间元件。还应该理解的是,当诸如层、膜、区域或基板的元件被称为在另一元件“下”时,它可以直接处于所述另一元件下面,或也可以存在中间元件。

[0038] 在下文中,将在下面描述本公开的一种形式的车辆用锂离子电池。

[0039] 图1A是图示说明本公开的一种形式的车辆用锂离子电池的示意性剖视图。

[0040] 参见图1A,本公开的一种形式的所述车辆用锂离子电池10可以用作车辆能源。所述车辆可以是用于运输物体,人等的装置。所述车辆可以是,例如,陆地车辆,船舶或飞行器。所述陆地车辆的实例可以包括汽车,包括客车,厢式货车,卡车,拖车和跑车(sports car),自行车,摩托车,火车等。所述船舶的实例可以包括船舶和潜艇。所述飞行器的实例可以包括飞机,悬挂式滑翔机(hang glider),热气球,直升机和小型飞机如无人机(drone)。

[0041] 本公开的一些形式的车辆用锂离子电池10通过充电/放电进行电化学反应。在充电时,锂在正电极300处分裂成锂离子和电子。所述锂离子经由电解质层400迁移到负电极500。所述电子能够,例如,通过外部电路迁移至所述负电极500。在所述负电极500处,氧分子、锂离子和电子一起反应从而产生电能和热能。在放电时,锂离子从所述负电极500排出并通过电解质层400迁移至所述正电极300。所述电子,例如,通过外部电路迁移至所述正电极300。

[0042] 本公开的一些形式的车辆用锂离子电池10包括基板100,正电极辅助层200,正电极300,电解质层400和负电极500。

[0043] 基板100能够保护所述正电极300,电解质层400和负电极500免受外部冲击。

[0044] 除了保护电极的功能之外,所述基板100还用作集电器从而将电化学反应期间产生的电子传递到外部负载。

[0045] 所述基板100可以,例如,包括不锈钢。

[0046] 图1B是图示说明本公开的一种形式的车辆用锂离子电池的示意性剖视图。

[0047] 参见图1B,本公开的一些形式的车辆用锂离子电池进一步包括粘合层。所述粘合层介于所述基板和所述正电极辅助层之间。所述粘合层防止所述基板和所述正电极辅助层发生彼此间隔离。所述粘合层例如包括Ti、Al、Cu及其组合中的一种或多种。

[0048] 参见图1A和图1B,所述正电极辅助层200能够抑制包含于所述基板100中的铁扩散进入所述正电极300中。所述正电极辅助层200设置于所述基板100上。所述正电极辅助层200包括铂、金、钯、银及其组合中的一种或多种。优选所述正电极辅助层200包括铂。

[0049] 所述正电极辅助层200的厚度 t_1 可以小于所述正电极300的厚度 t_2 。当所述正电极辅助层200的厚度 t_1 大于或等于所述正电极300的厚度 t_2 时,可能很难抑制铁扩散进入所述正电极300中。

[0050] 所述正电极辅助层200的厚度 t_1 可以为100至500纳米(nm)。当所述正电极辅助层200的厚度 t_1 小于100nm时,不能充分地抑制所述基板100中包含的铁扩散进入所述正电极300中,而当所述正电极辅助层200的厚度 t_1 高于500nm时,电池重量的降低就是不可能的。

[0051] 所述正电极300设置于所述正电极辅助层200上。所述正电极300包括选自自由

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 及其组合组成的组的活性材料。所述正电极300可以是高压应用的正电极。通常提供的正电极都用于低压(低于4.5V)应用。本公开的一些形式的车辆用锂离子电池10用于高压应用,并且,例如,所述正电极300能够在4.5至10.0V的电压下被活化(活化反应(actively reacted))。

[0052] 所述电解质层400设置于所述正电极300上。所述电解质层400包括,例如, LiPF_6 。所述电解质层400包括,例如,电解质如碳酸亚乙酯(ethylene carbonate) (EC),碳酸二乙酯(DEC)或聚碳酸酯(PC),和 LiPF_6 。

[0053] 所述负电极500设置于所述电解质层400上。所述负电极500包括,例如,锂。

[0054] 用于制造本公开的一些形式的车辆用锂离子电池的方法包括提供所述正电极辅助层,从而防止离子从所述基板向所述正电极扩散。因此,所述正电极在高电压下具有电化学活性,并且因此锂离子电池能够提供改进的功率和延长的寿命。

[0055] 在下文中,将描述用于制造本公开的一些形式的车辆用锂离子电池的方法。以下详细的公开将集中于与前面描述的本公开的一些形式的车辆用锂离子电池的不同之处,并且省略内容与本公开的一些形式的车辆用锂离子电池相关的描述一致。

[0056] 图2是图示说明用于制造本公开的一种形式的车辆用锂离子电池的方法的示意性流程图。

[0057] 参见图1A,图1B和图2,用于制造本公开的一些形式的车辆用锂离子电池10的方法包括提供基板100 (S100),使用铂、金、钯、银及其组合中的一种或多种在所述基板100上提供正电极辅助层200 (S200),在所述正电极辅助层200上提供正电极300 (S300),在所述正电极300上提供电解质层400 (S400),和在所述电解质层400上提供负电极500 (S500)。

[0058] 在所述提供基板100 (S100)时,所述基板100可以包括不锈钢。

[0059] 所述用于制造本公开的一些形式的车辆用锂离子电池10的方法可以进一步包括在所述基板100和所述正电极辅助层200之间提供粘合层600。所述粘合层插入于所述基板和所述正电极辅助层之间。所述粘合层防止所述基板和所述正电极辅助层彼此分隔开。所述粘合层包括,例如,Ti、Al、Cu及其组合中的一种或多种。

[0060] 所述正电极辅助层200设置于所述基板100上 (S200)。所述正电极辅助层200的设置 (S200) 能够通过所述基板100上沉积铂、金、钯、银及其组合中的一种或多种进行实施。优选地,所述正电极辅助层200能够通过所述基板100上沉积铂而形成。因此,离子从所述基板100向所述正电极300的扩散就得以抑制。

[0061] 在提供所述正电极辅助层200 (S200)时,所述正电极辅助层200的厚度 t_1 可以小于所述正电极300的厚度 t_2 。当所述正电极辅助层200的厚度 t_1 大于或等于所述正电极300的厚度 t_2 时,可能很难抑制铁扩散进入所述正电极300中。

[0062] 在提供所述正电极辅助层200 (S200)时,所述正电极辅助层200的厚度 t_1 可以为100至500纳米 (nm)。当所述正电极辅助层200的厚度 t_1 小于100nm时,就不能充分抑制所述基板100中包含的铁扩散进入所述正电极300中,而当所述正电极辅助层200的厚度 t_1 高于500纳米,则电池重量的降低就变得不可能。

[0063] 所述正电极300设置于所述正电极辅助层200上 (S300)。提供所述正电极300 (S300) 可以通过溅射选自 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 及其组合组成的组的活性材料进行实施。

[0064] 所述电解质层400设置于所述正电极300上(S400)。所述电解质层400包括,例如, LiPF_6 。所述电解质层400包括,例如,电解质如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)或聚碳酸酯(PC),和 LiPF_6 。

[0065] 所述负电极500形成于所述电解质层400上(S500)。所述负电极500包括,例如,锂。

[0066] 所述用于制造本公开的一些形式的车辆用锂离子电池的方法包括提供所述正电极辅助层,从而防止离子从所述基板向所述正电极扩散。因此,所述正电极在高电压下具有电化学活性,并且因此锂离子电池能够提供改进的功率和延长的寿命。

[0067] 在下文中,将参考具体实施例更详细地描述本公开。然而,实施例仅提供用于举例说明本公开,而不应解释为限制本公开的范围。

[0068] 实施例1

[0069] 使用不锈钢形成厚度约1mm的基板。将铂沉积于所述基板上从而形成厚度约100nm的正电极辅助层。将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 溅射于所述正电极辅助层上从而形成厚度约400nm的正电极。使用处于EC:DEC中的1M LiPF_6 在所述正电极上形成厚度20 μm 的电解质层。在所述电解质层上形成锂负电极从而制成锂离子电池。

[0070] 比较实施例1

[0071] 除了未形成所述正电极辅助层之外,按照实施例1中相同的方式制成锂离子电池。

[0072] 测试实施例1-通过循环伏安法测量的电流电位曲线

[0073] 通过循环伏安法在3.5V至5V和1mV/s的条件下测量根据实施例1的所述锂离子电池的电流电位曲线,并显示于图3A中。

[0074] 通过循环伏安法在2V至5V和1mV/s的条件下测量根据比较实施例1的所述锂离子电池的电流电位曲线,并显示于图3B中。

[0075] 参见图3B,由于所述正电极和所述基板之间的相互扩散,根据比较实施例1的所述锂离子电池在低电压(3.25V或更低)和高电压(4.0V或更高)下具有高锰尖晶石或层材料($\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 或 LiMn_2O_4)的氧化和还原行为。

[0076] 在另一方面,参考图3A,根据实施例1的所述锂离子电池没有引起所述正电极和所述基板之间的相互扩散,因此仅具有活性材料($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)的氧化和还原行为,而没有高锰尖晶石或层材料的氧化和还原行为。另外,与比较实施例1相比,根据实施例1的所述锂离子电池在更高的电压(4.5V或更高)下有活性。

[0077] 测试实施例2-充电/放电测试

[0078] 对实施例1和比较实施例1的所述锂离子电池进行充电/放电测试。图4A显示了实施例1的结果。图4B显示了比较实施例1的结果。

[0079] 参见图4B,正如从区域B能够看出,所述放电电压略低,即小于4.5V,而充电/放电循环次数为约2。

[0080] 参见图4A,正如从区域A能够看出,所述放电电压较高,即4.5V或更高,即使在约30次充电/放电循环之后也测量出充电/放电曲线并且电池寿命被延长。

[0081] 测试实施例3-使用X-射线光电子能谱(XPS)的深度曲线分析

[0082] 采用光电子光谱仪(photoelectron spectroscope)分析根据实施例1和比较实施例1的锂离子电池的深度曲线。图5A显示了实施例1的结果。图5B显示了比较实施例1的结果。

[0083] 参见图5A所示,正如从实施例1能够看出,Fe 3p+Li 1s的峰在所述正电极处具有较低的原子浓度。参考图5B所示,根据比较实施例1能够看出的是,Fe 3p+Li 1s的峰在所述正电极和所述基板处具有较高的原子浓度。即,根据实施例1能够看出的是,通过所述正电极辅助层抑制了铁从所述正电极向所述基板的扩散。

[0084] 根据前述内容显而易见的是,本公开的一些形式的车辆用锂离子电池包括适用于高压应用的正电极,从而提供改进的功率。

[0085] 用于制造本公开的一些形式的车辆用锂离子电池的方法能够提供包括适用于高压应用的正电极的锂离子电池,由此能够提供改进的功率。

[0086] 本公开的所述描述本质上仅是示例性的,因此,不脱离本公开的实质的变体都旨在落入本公开的范围。这种变体不应该视为脱离了本公开的精神和范围。

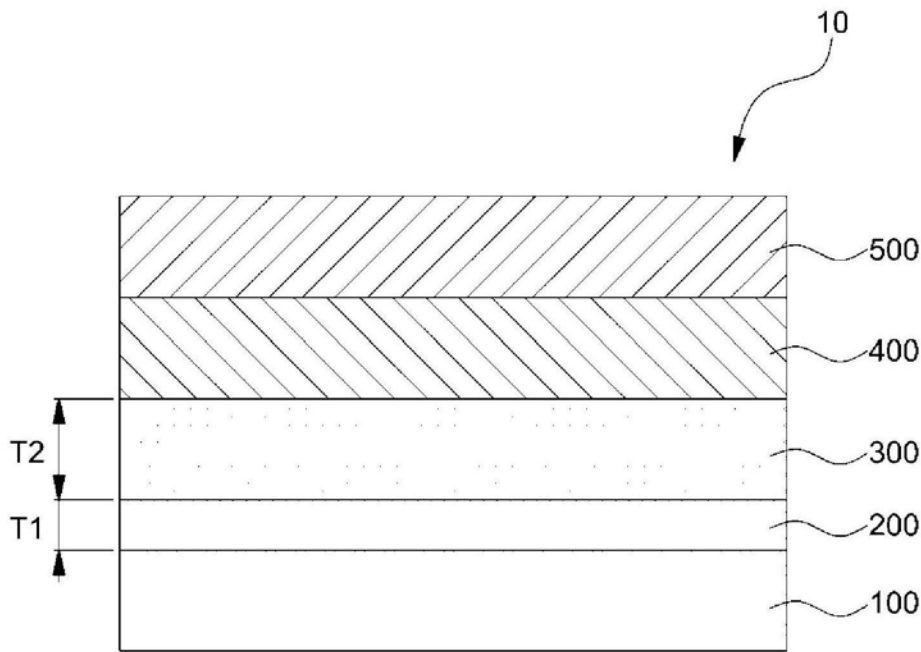


图1A

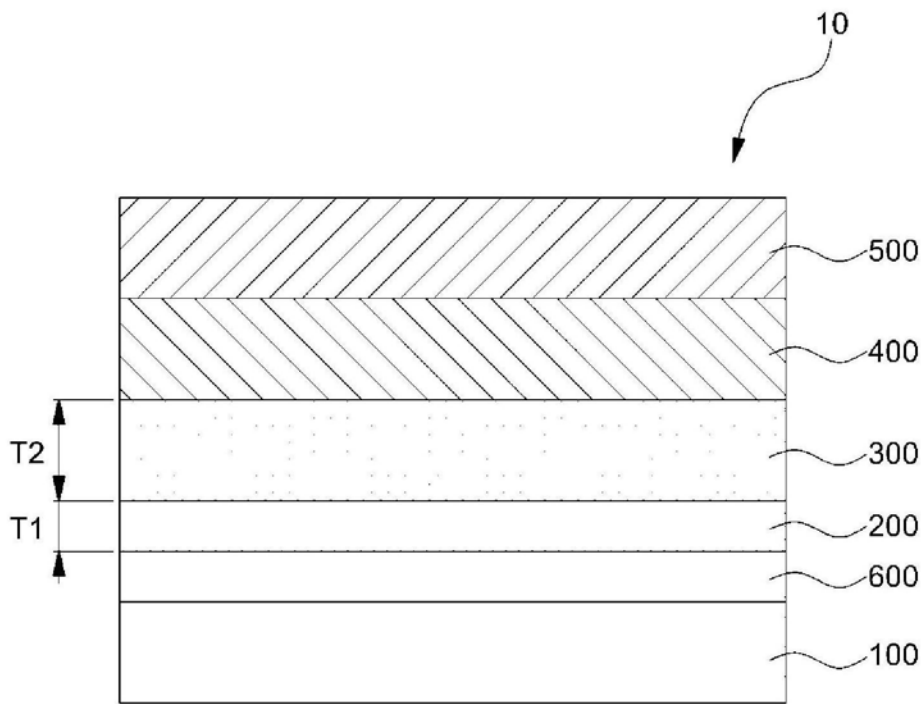


图1B

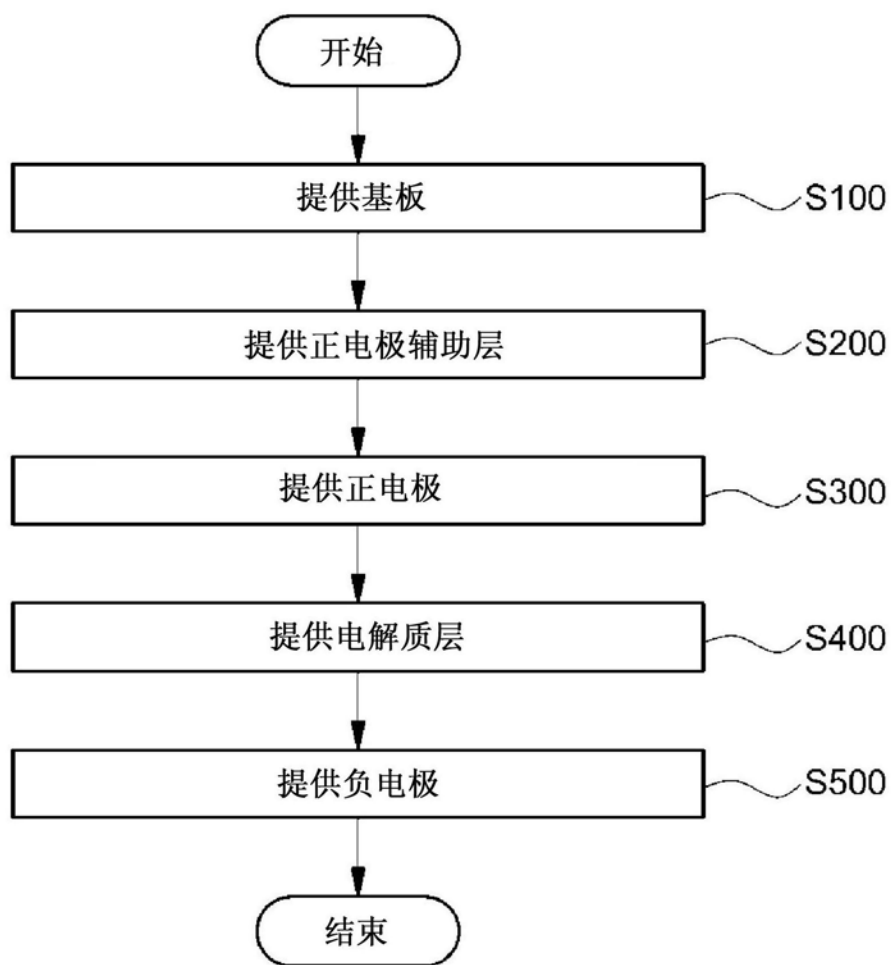


图2

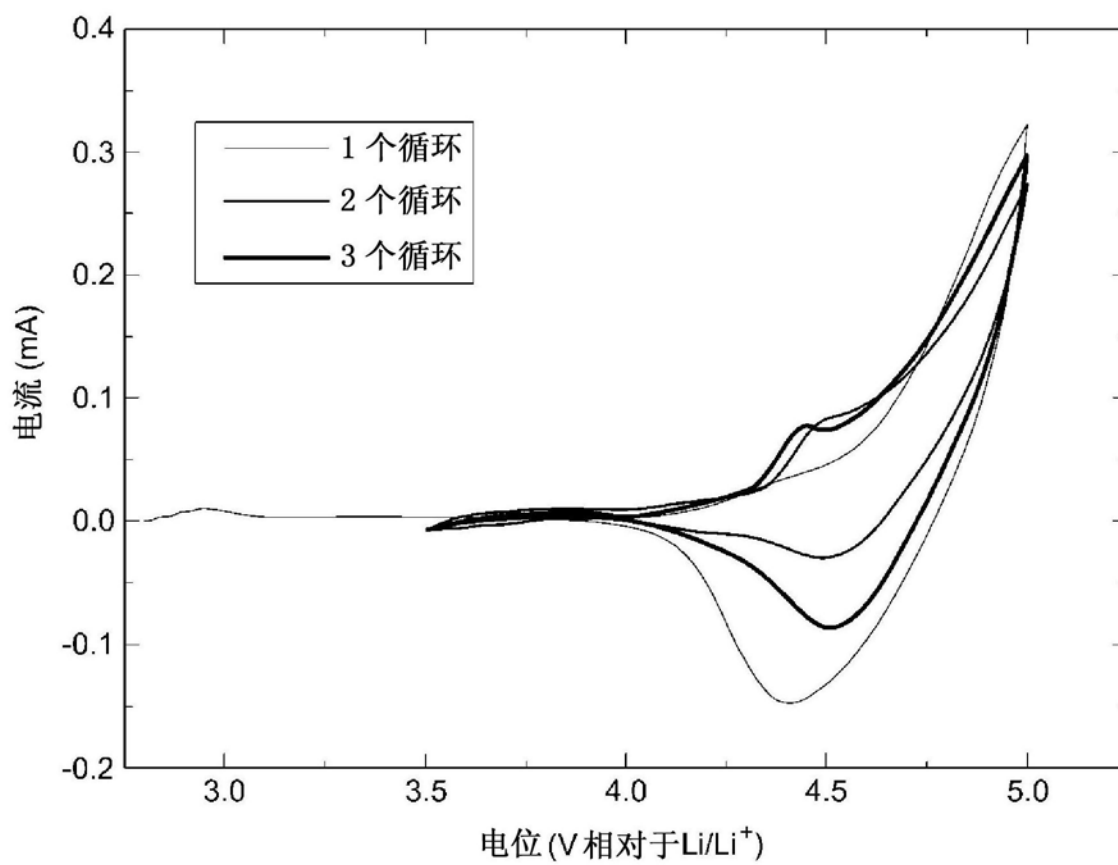


图3A

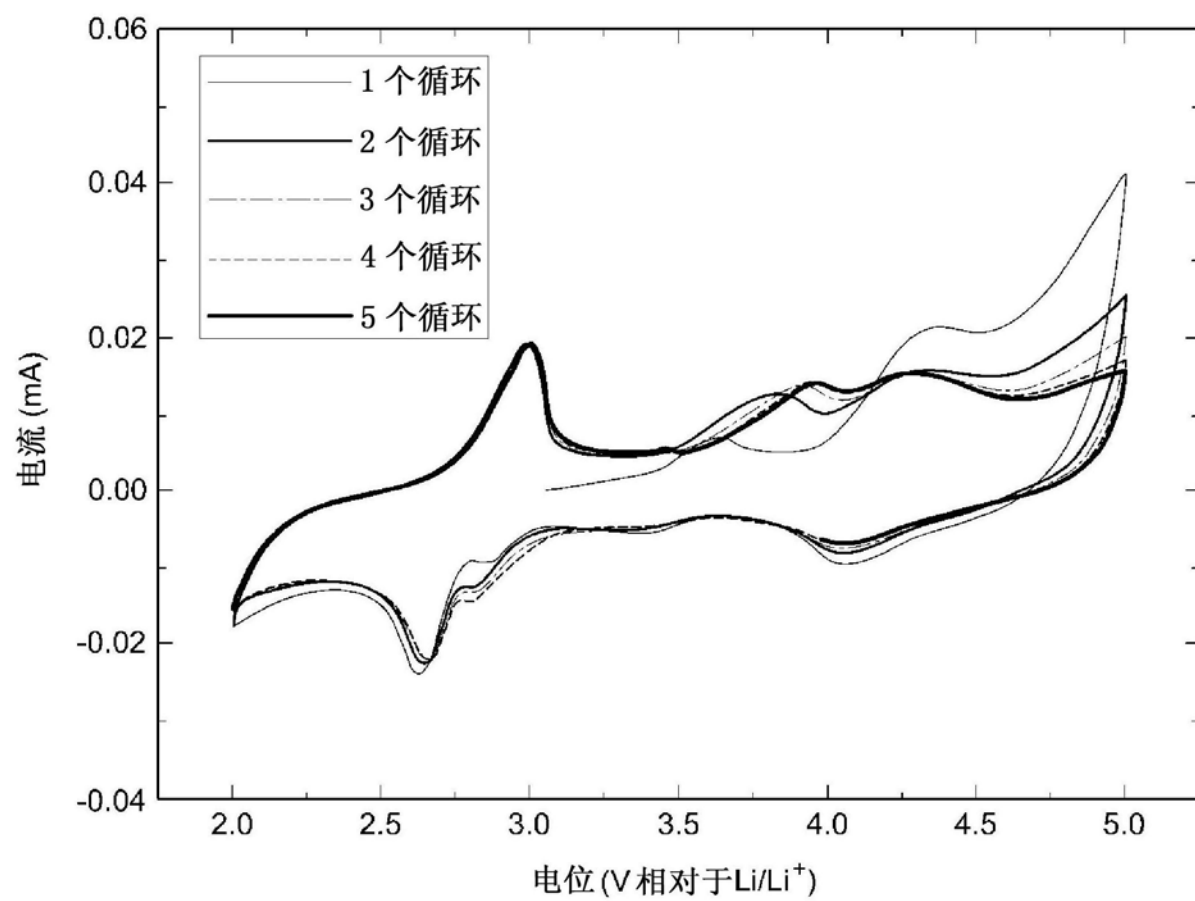


图3B

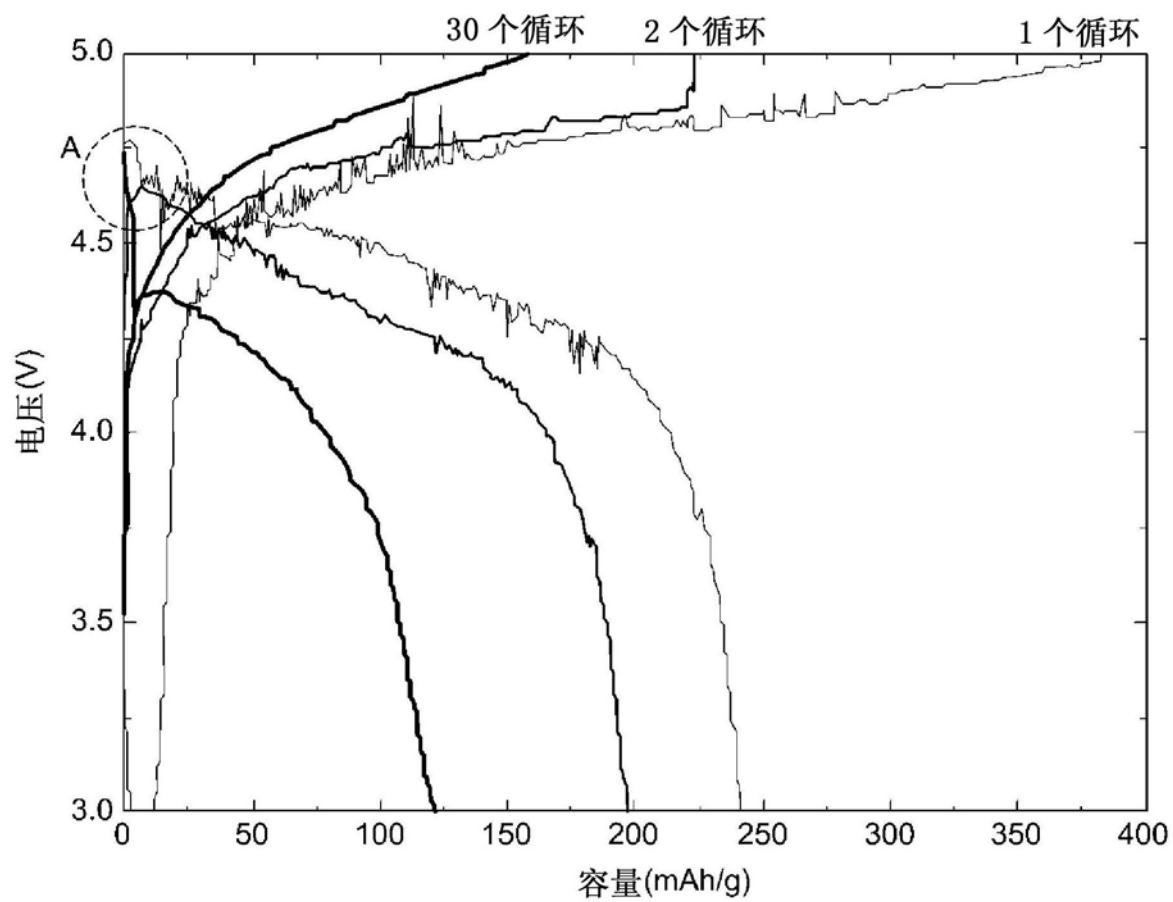


图4A

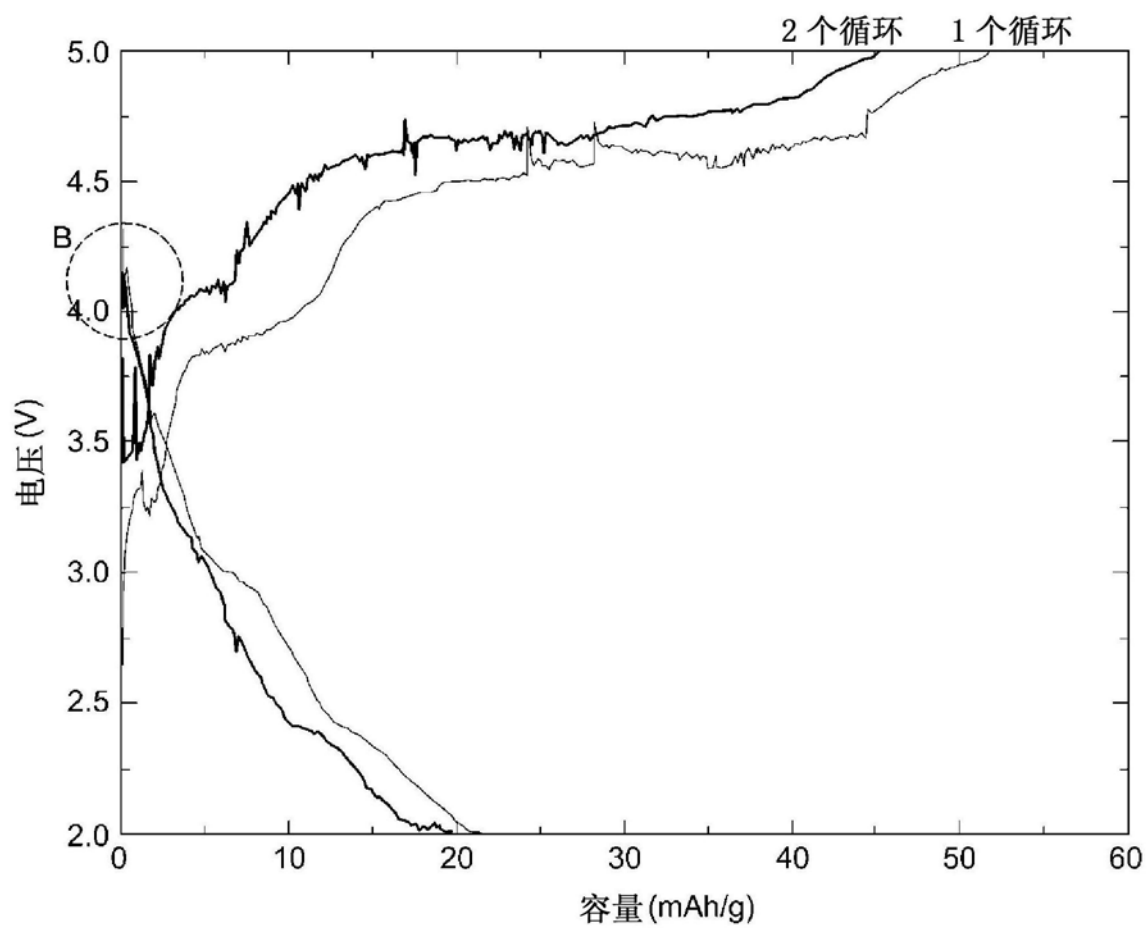


图4B

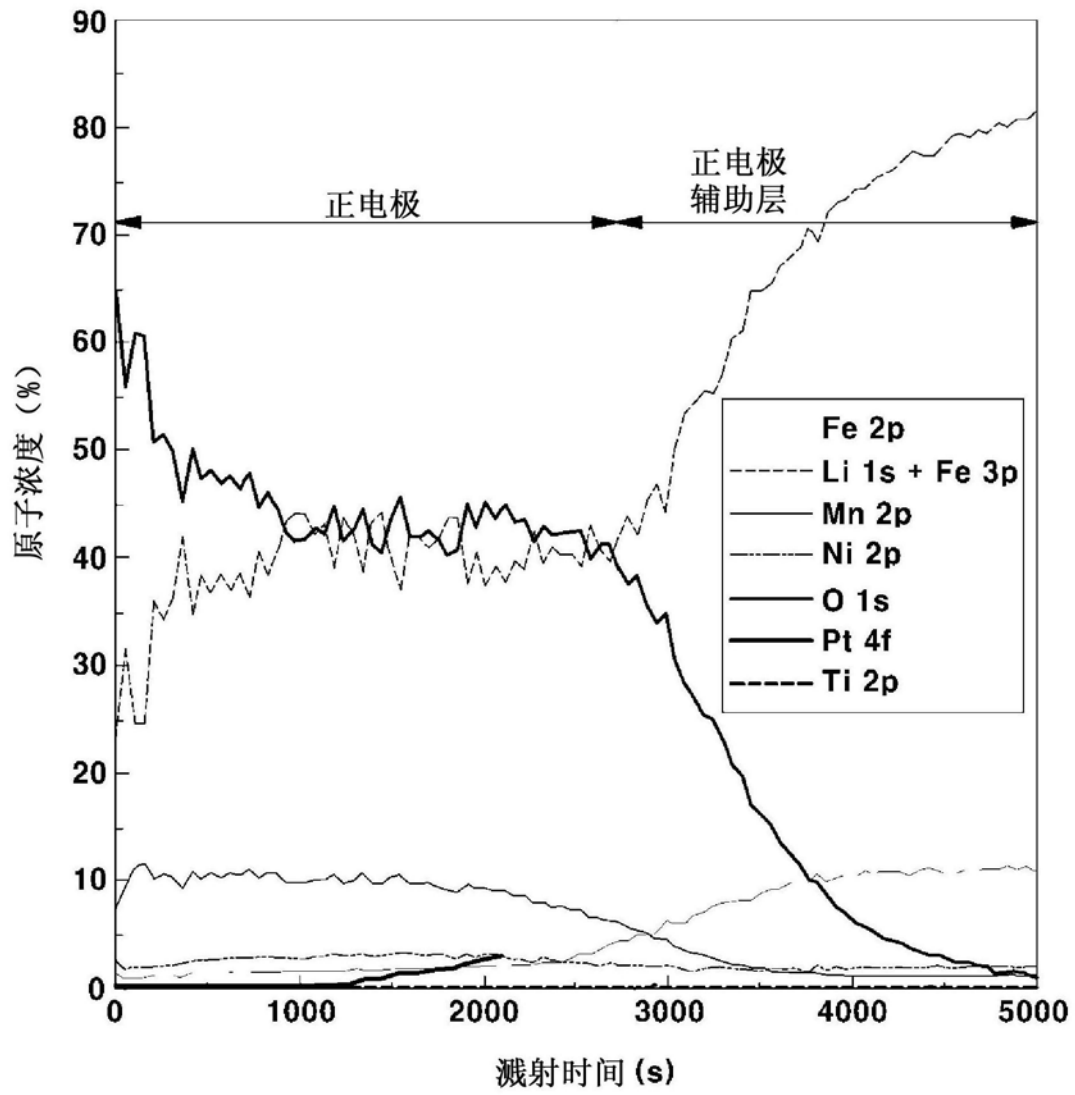


图5A

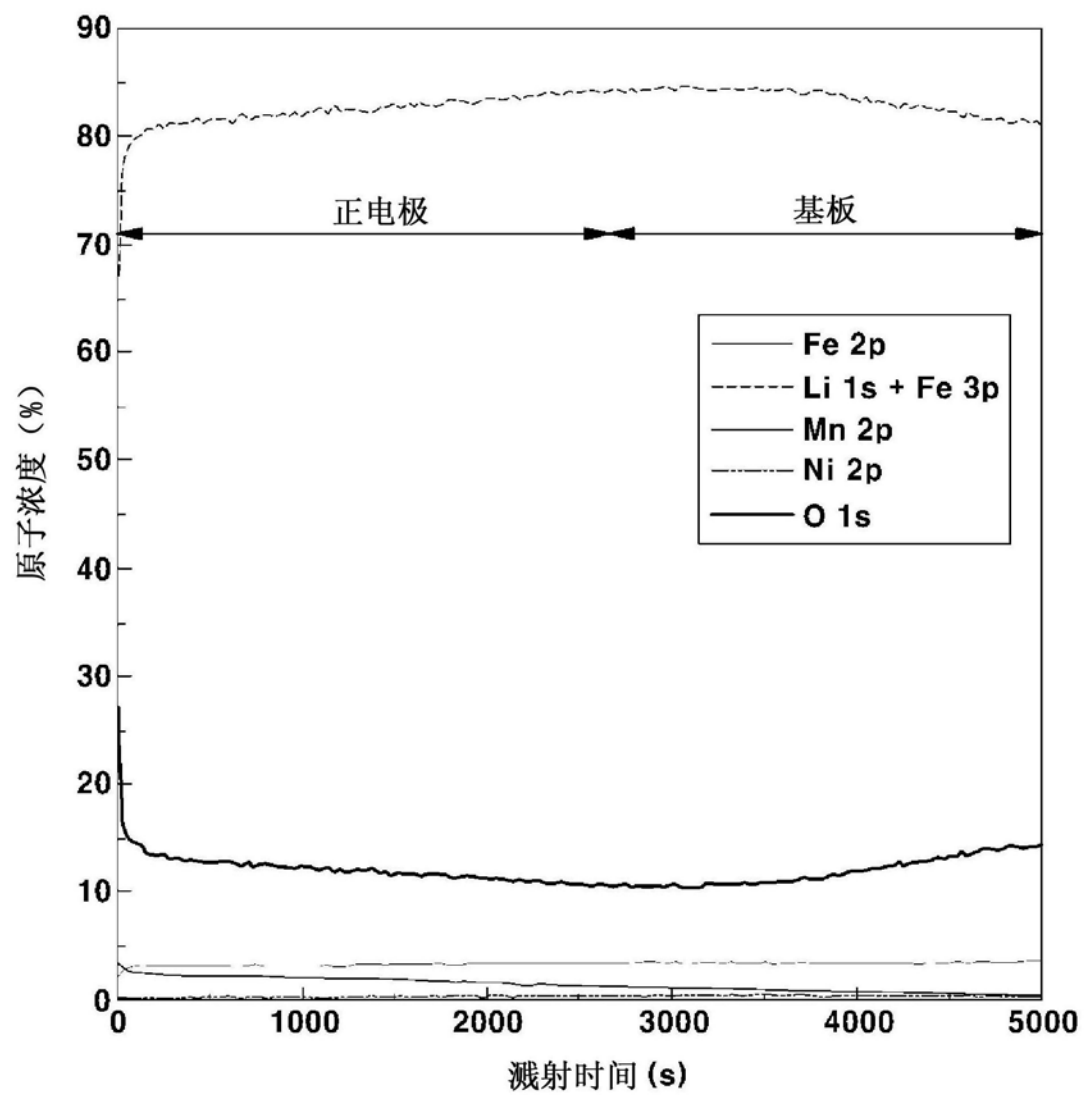


图5B