

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102694200 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 26

(21) 申请号 201210160818. 0

(22) 申请日 2012. 05. 22

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 郭华军 杨勇 李新海 王志兴
胡启阳 彭文杰 张云河

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 邓建辉

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 4/134(2010. 01)

H01M 10/058(2010. 01)

H01M 4/1395(2010. 01)

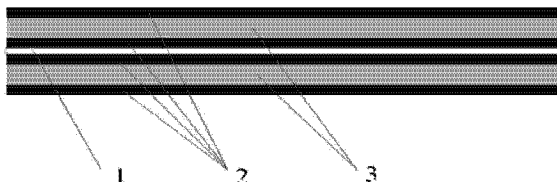
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种硅基负极锂离子电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种硅基负极锂离子电池及其制造方法。包括正极片、负极片、隔膜,以及电解液,其负极片包括负极集流体和分布在负极集流体上的负极活性物质,负极活性物质中包含碳硅复合材料;负极片中的活性物质涂层具有石墨涂层和硅碳负极涂层,构成具有复合涂层结构的负极片。并且在制作过程中加入含复合添加剂的电解液和首次充电时采用多段充电活化方式。本发明有利于提高硅碳复合负极的粘结性、加工性能,增强充放电过程中对体积变化的缓冲能力,提高硅基负极与电解液的相容性,改善负极表面 SEI 膜的形成与稳定性,提高硅基负极锂离子电池的电化学性能。



1. 一种硅基负极锂离子电池,包括:正极片、负极片、隔膜,以及电解液,正极片包括正极集流体和分布在正极集流体上的正极活性物质,负极片包括负极集流体和分布在负极集流体上的负极活性物质,其特征在于:所述的负极活性物质为设在所述的负极片上的含有硅碳复合材料的活性物质涂层,所述的活性物质涂层为包括石墨负极涂层和硅碳负极涂层的复合多层结构。

2. 根据权利要求1所述的硅基负极锂离子电池,其特征在于:所述的石墨负极涂层和硅碳负极涂层的复合多层结构包括以下几种形式:石墨/硅碳复合材料、硅碳复合材料/石墨或石墨/硅碳复合材料/石墨。

3. 根据权利要求1或2所述的硅基负极锂离子电池,其特征在于:所述的石墨负极涂层包括平均粒径 $3-6\mu\text{m}$ 的石墨、粘结剂和添加剂,其中石墨含量为 $90-96\%$;所述的硅碳负极涂层包括硅碳复合材料、粘结剂和添加剂。

4. 根据权利要求1或2所述的硅基负极锂离子电池,其特征在于:所述的石墨负极涂层的厚度为 $5-30\mu\text{m}$,所述的硅碳负极涂层厚度为 $30-100\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的硅基负极锂离子电池,其特征在于:所述的正极活性物质为过渡金属嵌锂氧化物或磷酸盐正极材料 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 中的一种或几种,其中, x 、 y 、 $x+y < 1$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的硅基负极锂离子电池,其特征在于:所述的电解液中除了加入体积比为 $1\% \sim 3\%$ 的碳酸亚乙烯酯之外,还加入体积比为 $2\% \sim 4\%$ 的碳酸乙烯亚乙酯、甲烷二磺酸亚甲酯中的一种或两种。

7. 制造权利要求1所述的硅基负极锂离子电池的方法,包括正极片制备,负极片制备,组装,加注电解液,电池活化步骤,其特征在于:所述的负极片制备的步骤是:分别将石墨、粘结剂与添加剂配制成石墨负极浆料,将硅碳复合材料、粘结剂与添加剂配制成硅碳负极浆料;按以下3种方式之一涂敷:(1)在负极集流体铜箔表面涂敷一层石墨负极涂层,烘干;接着在石墨负极涂层表面涂敷一层硅碳负极涂层,烘干;(2)在负极集流体铜箔表面涂敷一层硅碳负极涂层,烘干;然后在硅碳负极涂层表面再涂敷一层石墨负极涂层,烘干;(3)在负极集流体铜箔表面涂敷一层石墨负极涂层,烘干;接着在石墨负极涂层表面涂敷一层硅碳负极涂层,烘干;然后在硅碳负极涂层表面再涂敷一层石墨负极涂层,烘干;上述几种涂敷方式得到的膜片经辊轧、分切得到复合多层结构负极片。

8. 根据权利要求7所述的制造硅基负极锂离子电池的方法,其特征在于:所述的电池活化步骤采用首末段为小电流的多段充电活化。

9. 根据权利要求8所述的制造硅基负极锂离子电池的方法,其特征在于:所述的多段充电活化是指:锂离子电池首次充电时采用首末段为小电流的多段充电活化,先 0.05C 恒流充电1小时,再 0.2C 恒流充电至 4.0V ,最后 0.05C 充电至 4.2V 完成首次充电。

一种硅基负极锂离子电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池,尤其是涉及一种含硅负极的锂离子电池,本发明还涉及该硅基负极锂离子电池的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有工作电压高、比能量高和循环寿命长等优点,近年来得到了迅速发展。随着移动设备向小型化和多功能化方向发展,同时随着电动汽车的快速发展和广泛应用,对于能量高、循环寿命长的锂离子电池的需求十分迫切。目前商业锂离子电池的主要负极材料石墨,由于理论容量低(372mAh/g),高倍率充放电性能差,限制了锂离子电池能量的进一步提高。

[0003] 硅具有最高的理论比容量(4200mAh g⁻¹)和较低的脱锂电位(<0.5V),成为最有潜力取代石墨的锂离子电池负极材料之一。但是在充放电过程中,硅会发生巨大的体积变化,导致材料粉化、剥落、失去电接触,容量衰减很快。为了减小硅材料的体积效应,人们尝试了多种方法,包括降低硅材料的粒径;将硅制成多孔材料;降低硅材料的维度;制备硅碳复合材料等。这些方法或者抑制了硅材料的体积膨胀,或者改善了颗粒之间的电接触,从而在一定程度上提高了硅基负极的循环稳定性和首次充放电效率。

[0004] 但是,由于硅基负极与传统碳负极在结构与性能上的巨大差异,传统方法制备硅基负极锂离子电池存在一系列问题:如粘结性差、极片脆、与传统电解液相容性差、循环性能差等。因此,研究开发与硅基负极相适应的锂离子电池制造工艺具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的第一个技术问题是提供一种负极材料与集流体的粘结性高、负极片的柔韧性好、负极与电解液的相容性好和电池的电化学性能好的硅基负极锂离子电池。

[0006] 本发明所要解决的第二个技术问题是提供一种制造该硅基负极锂离子电池的方法。

[0007] 为了解决上述第二个技术问题,本发明提供的硅基负极锂离子电池,包括:正极片、负极片、隔膜,以及电解液,正极片包括正极集流体和分布在正极集流体上的正极活性物质,负极片包括负极集流体和分布在负极集流体上的负极活性物质,所述的负极活性物质为设在所述的负极片上的含有硅碳复合材料的活性物质涂层,所述的活性物质涂层为包括石墨负极涂层和硅碳负极涂层的复合多层结构。

[0008] 所述的石墨负极涂层和硅碳负极涂层的复合多层结构包括以下几种形式:石墨/硅碳复合材料、硅碳复合材料/石墨或石墨/硅碳复合材料/石墨。

[0009] 所述的石墨负极涂层包括平均粒径3-6 μm的石墨、粘结剂和添加剂,其中石墨含量为90-96%;所述的硅碳负极涂层包括硅碳复合材料、粘结剂和添加剂。

[0010] 所述的石墨负极涂层的厚度为5-30 μm,所述的硅碳负极涂层厚度为30-100 μm。

[0011] 所述的正极活性物质为过渡金属嵌锂氧化物或磷酸盐正极材料 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 中的一种或几种,其中, x 、 y 、 $x+y < 1$ 。

[0012] 所述的电解液中除了加入体积比为 1% ~ 3% 的碳酸亚乙烯酯(VC)之外,还加入体积比为 2% ~ 4% 的碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)中的一种或两种。

[0013] 为了解决上述第二个技术问题,本发明提供的硅基负极锂离子电池的制造方法,包括正极片制备,负极片制备,组装,加注电解液,电池活化步骤,所述的负极片制备的步骤是:分别将石墨、粘结剂与添加剂配制成石墨负极浆料,将硅碳复合材料、粘结剂与添加剂配制成硅碳负极浆料;按以下 3 种方式之一涂敷:(1)在负极集流体铜箔表面涂敷一层石墨负极涂层,烘干;接着在石墨负极涂层表面涂敷一层硅碳负极涂层,烘干;(2)在负极集流体铜箔表面涂敷一层硅碳负极涂层,烘干;然后在硅碳负极涂层表面再涂敷一层石墨负极涂层,烘干;(3)在负极集流体铜箔表面涂敷一层石墨负极涂层,烘干;接着在石墨负极涂层表面涂敷一层硅碳负极涂层,烘干;然后在硅碳负极涂层表面再涂敷一层石墨负极涂层,烘干;上述几种涂敷方式得到的膜片经辊轧、分切得到复合多层结构负极片。

[0014] 所述的电池活化步骤采用首末段为小电流的多段充电活化。

[0015] 所述的多段充电活化是指:锂离子电池首次充电时采用首末段为小电流的多段充电活化,先 0.05C 恒流充电 1 小时,再 0.2C 恒流充电至 4.0V,最后 0.05C 充电至 4.2V 完成首次充电。

[0016] 采用上述技术方案的硅基负极锂离子电池及其制造方法,相对于现有技术,本发明具有以下积极效果:

[0017] (1) 由于碳硅复合材料的比表面积比较大,通常情况下与集流体的粘结性能较差。本发明在负极集流体表面先涂敷一层石墨涂层,然后再涂敷碳硅复合负极涂层,有利于提高碳硅负极涂层的粘结性能。

[0018] (2) 本发明在涂敷碳硅复合负极涂层后,再涂敷一层石墨涂层,可以提高负极涂层与电解液的相容性。

[0019] (3) 本发明优选采用“石墨/硅碳复合材料/石墨”复合涂层结构,有利于提高硅基负极与集流体的粘结性,以及与电解液的相容性,并缓冲充电过程中硅的“膨胀-收缩”体积效应。

[0020] (4) 本发明采用石墨涂层与硅碳复合负极涂层,并在负极浆料中加入磷片石墨,改善了硅基负极的柔韧性和加工性能。

[0021] (5) 本发明在首次充电时采用三段式充电,即首末阶段均采用小电流,使石墨及碳硅复合负极材料表面均能形成性能良好的致密 SEI 膜。

[0022] (6) 本发明在电解液中加入复合添加剂,改善了石墨及碳硅复合负极材料的 SEI 膜。

[0023] 通过上述方式,使得本发明中的硅基负极锂离子电池的能量密度比传统石墨负极锂离子电池的能量密度高出 20% 以上,循环性能达到与石墨负极锂离子电池相当。

附图说明

[0024] 图 1 硅基负极复合涂层结构示意图

具体实施方式

[0025] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0026] 实施例 1：

[0027] 以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 作为锂离子电池正极活性物质，与粘结剂、导电剂、添加剂、溶剂等混合配制成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极浆料，然后经涂敷、干燥、辊轧、分切，得到正极片。

[0028] 以平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 的石墨作为锂离子电池负极活性物质，与粘结剂聚偏氟乙烯、Super P 导电碳、添加剂磷片石墨按质量比为 91 : 5 : 2 : 2，与溶剂 N-甲基吡咯烷酮等混合配制成石墨负极浆料。同时，以硅碳复合材料作为锂离子电池负极活性物质，与聚偏氟乙烯、Super P 导电碳、添加剂磷片石墨按质量比为 88 : 7 : 2 : 3，与溶剂 N-甲基吡咯烷酮等混合配制成硅碳复合负极浆料。

[0029] 在负极集流体铜箔表面涂敷一层 $10\ \mu\text{m}$ 厚的石墨负极涂层，烘干；接着在石墨负极涂层表面涂敷一层 $50\ \mu\text{m}$ 厚硅碳负极涂层，烘干；然后在硅碳负极涂层表面再涂敷一层 $10\ \mu\text{m}$ 厚的石墨负极涂层，烘干；然后再在铜箔的另一面按上述方法依次涂敷石墨负极涂层、硅碳负极涂层、石墨负极涂层，得到如图 1 所示的硅基负极。该图描述了硅基负极的截面结构，其中 1 为集流体铜箔，2 为石墨负极涂层，3 为硅碳负极涂层。所得负极膜片经辊轧、分切得到复合多层结构负极片。

[0030] 将铝极耳焊接在正极片上，镍极耳焊接在负极片上，将焊接好极耳的正极片，负极片及隔离膜通过卷绕的方式，形成的电池芯，装配到铝壳中，并用激光焊接的方式将电池盖板与壳体焊接在一起。制作的电池型号为 523450（厚度 5.2mm，宽度 34mm，长度 50mm），标称容量 1400mAh。

[0031] 向经脱气除水等工序的电池中注入电解液，电解液浓度是 1mol/L，锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6)，以碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 的混合物为溶剂，其中各碳酸酯的比例为 DMC : EMC : EC=1 : 1 : 1，再在电解液中加入 2%（体积比）的碳酸亚乙烯酯 (VC) 和 3% 碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)。

[0032] 注液后按照首次充电时采用多段充电活化，先以 70mA (0.05C) 恒流充电 1 小时，再以 280mA (0.2C) 恒流充电至 4.0V，最后以 70mA (0.05C) 充电至 4.2V 完成首次充电；然后按照常规方式进行压钢珠及充放电得到硅基负极锂离子电池。

[0033] 所得硅基负极锂离子电池在室温下以 700mA (0.5C) 的电流放电，初始放电容量为 1430mAh，以 0.5C 倍率循环 500 次后的容量保持率为 83%。

[0034] 实施例 2：

[0035] 以 LiCoO_2 作为锂离子电池正极活性物质，与粘结剂、导电剂、添加剂、溶剂等混合配制成 LiCoO_2 正极浆料，然后经涂敷、干燥、辊轧、分切，得到正极片。

[0036] 以平均粒径为 $3\ \mu\text{m}$ 的石墨作为锂离子电池负极活性物质，与水系粘结剂 (SBR 浮液及 CMC 混合物)、添加剂磷片石墨按质量比为 96 : 2.5 : 1，与去离子水等混合配制成石墨负极浆料。同时，以硅碳复合材料作为锂离子电池负极活性物质，水系粘结剂 (SBR 浮液及 CMC 混合物)、添加剂磷片石墨按质量比为 93 : 5 : 2，与去离子水等混合配制成硅碳复合负极浆料。

[0037] 在负极集流体铜箔表面涂敷一层 $5\ \mu\text{m}$ 厚的石墨负极涂层，烘干；接着在石墨负极涂层表面涂敷一层 $95\ \mu\text{m}$ 厚硅碳负极涂层，烘干；然后再在铜箔的另一面按上述方法依次

涂敷石墨负极涂层、硅碳负极涂层。所得负极膜片经辊轧、分切得到复合多层结构负极片。

[0038] 将铝极耳焊接在正极片上,镍极耳焊接在负极片上,将焊接好极耳的正极片,负极片及隔离膜通过卷绕的方式,形成的电池芯,装配到铝壳中,并用激光焊接的方式将电池盖板与壳体焊接在一起。制作的电池型号为 523450 (厚度 5.2mm,宽度 34mm,长度 50mm),标称容量 1400mAh。

[0039] 向经脱气除水等工序的电池中注入电解液,电解液浓度是 1mol/L,锂盐为六氟磷酸锂(LiPF_6),以碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合物为溶剂,其中各碳酸酯的比例为 DMC : EMC : EC=1 : 1 : 1,再在电解液中加入 3% (体积比)的碳酸亚乙烯酯(VC)和 2% 甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)。

[0040] 注液后按照首次充电时采用多段充电活化,先以 70mA (0.05C) 恒流充电 1 小时,再以 280mA (0.2C) 恒流充电至 4.0V,最后以 70mA (0.05C) 充电至 4.2V 完成首次充电;然后按照常规方式进行压钢珠及充放电得到硅基负极锂离子电池。

[0041] 所得硅基负极锂离子电池在室温下以 700mA (0.5C)的电流放电,初始放电容量为 1460mAh,以 0.5C 倍率循环 500 次后的容量保持率为 84%。

[0042] 实施例 3 :

[0043] 以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 作为锂离子电池正极活性物质,与粘结剂、导电剂、添加剂、溶剂等混合配制成正极浆料,然后经涂敷、干燥、辊轧、分切,得到正极片。

[0044] 以平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 的石墨作为锂离子电池负极活性物质,与聚偏氟乙烯、Super P 导电碳、添加剂磷片石墨按质量比为 91 : 5 : 2 : 2,与溶剂 N- 甲基吡咯烷酮等混合配制成石墨负极浆料。同时,以硅碳复合材料作为锂离子电池负极活性物质,与聚偏氟乙烯、Super P 导电碳、添加剂磷片石墨按质量比为 88 : 7 : 2 : 3,与溶剂 N- 甲基吡咯烷酮等混合配制成硅碳复合负极浆料。

[0045] 在负极集流体铜箔表面涂敷一层 $30\mu\text{m}$ 厚的石墨负极涂层,烘干;接着在石墨负极涂层表面涂敷一层 $30\mu\text{m}$ 厚硅碳负极涂层,烘干;然后在硅碳负极涂层表面再涂敷一层 $10\mu\text{m}$ 厚的石墨负极涂层,烘干;然后再在铜箔的另一面按上述方法依次涂敷石墨负极涂层、硅碳负极涂层、石墨负极涂层,所得负极膜片经辊轧、分切得到复合多层结构负极片。

[0046] 将铝极耳焊接在正极片上,镍极耳焊接在负极片上,将焊接好极耳的正极片,负极片及隔离膜通过卷绕的方式,形成的电池芯,装配到铝壳中,并用激光焊接的方式将电池盖板与壳体焊接在一起。制作的电池型号为 523450 (厚度 5.2mm,宽度 34mm,长度 50mm),标称容量 1400mAh。

[0047] 向经脱气除水等工序的电池中注入电解液,电解液浓度是 1mol/L,锂盐为六氟磷酸锂(LiPF_6),以碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合物为溶剂,其中各碳酸酯的比例为 DMC : EMC : EC=1 : 1 : 1,再在电解液中加入 2% (体积比)的碳酸亚乙烯酯(VC)和 3% 碳酸乙烯亚乙酯(VEC)。

[0048] 注液后按照首次充电时采用多段充电活化,先以 70mA (0.05C) 恒流充电 1 小时,再以 280mA (0.2C) 恒流充电至 4.0V,最后以 70mA (0.05C) 充电至 4.2V 完成首次充电;然后按照常规方式进行压钢珠及充放电得到硅基负极锂离子电池。

[0049] 所得硅基负极锂离子电池在室温下以 700mA (0.5C)的电流放电,初始放电容量为 1480mAh,以 0.5C 倍率循环 500 次后的容量保持率为 82%。

[0050] 实施例 4：

[0051] 以 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 作为锂离子电池正极活性物质，与粘结剂、导电剂、添加剂、溶剂等混合配制成正极浆料，然后经涂敷、干燥、辊轧、分切，得到正极片。

[0052] 以平均粒径为 $6\ \mu\text{m}$ 的石墨作为锂离子电池负极活性物质，与聚偏氟乙烯、Super P 导电碳、添加剂磷片石墨按质量比为 91 : 5 : 2 : 2，与溶剂 N-甲基吡咯烷酮等混合配制成石墨负极浆料。同时，以硅碳复合材料作为锂离子电池负极活性物质，与聚偏氟乙烯、Super P 导电碳、添加剂磷片石墨按质量比为 88 : 7 : 2 : 3，与溶剂 N-甲基吡咯烷酮等混合配制成硅碳复合负极浆料。

[0053] 在负极集流体铜箔表面涂敷一层 $50\ \mu\text{m}$ 厚硅碳负极涂层，烘干；然后在硅碳负极涂层表面再涂敷一层 $20\ \mu\text{m}$ 厚的石墨负极涂层，烘干；然后再在铜箔的另一面按上述方法依次涂敷硅碳负极涂层、石墨负极涂层，所得负极膜片经辊轧、分切得到复合多层结构负极片。

[0054] 将铝极耳焊接在正极片上，镍极耳焊接在负极片上，将焊接好极耳的正极片，负极片及隔离膜通过卷绕的方式，形成的电池芯，装配到铝壳中，并用激光焊接的方式将电池盖板与壳体焊接在一起。制作的电池型号为 523450（厚度 5.2mm，宽度 34mm，长度 50mm），标称容量 1400mAh。

[0055] 向经脱气除水等工序的电池中注入电解液，电解液浓度是 1mol/L ，锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6)，以碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 的混合物为溶剂，其中各碳酸酯的比例为 $\text{DMC} : \text{EMC} : \text{EC} = 1 : 1 : 1$ ，再在电解液中加入 1%（体积比）的碳酸亚乙烯酯 (VC) 和 4% 碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)。

[0056] 注液后按照首次充电时采用多段充电活化，先以 70mA (0.05C) 恒流充电 1 小时，再以 280mA (0.2C) 恒流充电至 4.0V，最后以 70mA (0.05C) 充电至 4.2V 完成首次充电；然后按照常规方式进行压钢珠及充放电得到硅基负极锂离子电池。

[0057] 所得硅基负极锂离子电池在室温下以 700mA (0.5C) 的电流放电，初始放电容量为 1415mAh，以 0.5C 倍率循环 500 次后的容量保持率为 85%。

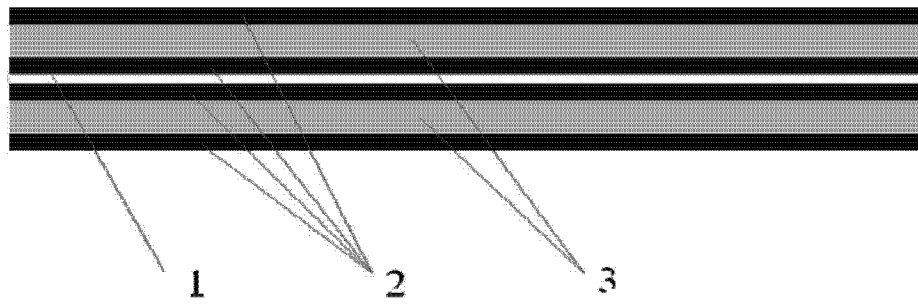


图 1