



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920921 B

(45)授权公告日 2019.08.09

(21)申请号 201710134539.X

(22)申请日 2017.03.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106920921 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(73)专利权人 深圳博磊达新能源科技有限公司

地址 518052 广东省深圳市南山区沙河街
道侨香路东方科技园1#厂房(华科)6-
E

专利权人 惠州博磊达新能源科技有限公司

(72)发明人 王燕 原东甲 李志 刘喜龙

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限
公司 41119

代理人 胡云飞

(51)Int.Cl.

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/0562(2010.01)

(56)对比文件

CN 105118970 A,2015.12.02,

CN 106099041 A,2016.11.09,

CN 105958008 A,2016.09.21,

审查员 张瑞雪

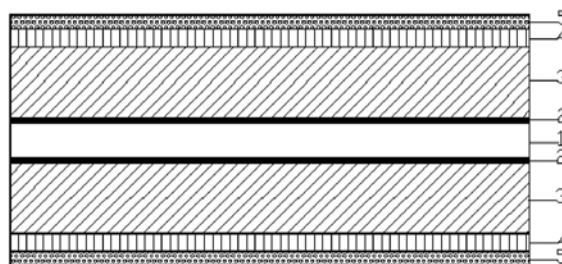
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种移动基站用低温型锂离子电池负极极片、制备方法及其锂离子电池

(57)摘要

本发明涉及一种移动基站用低温型锂离子电池负极极片、制备方法及其锂离子电池。该负极极片包括集流体、活性物质层,还包括位于活性物质层的远离集流体的一侧的储能功能层,所述储能功能层包括功能性物质和导电剂,功能性物质与导电剂的质量比为(1~5):(1~5),所述功能性物质为三聚氰胺氰尿酸盐、季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐、多聚磷酸铵、聚二甲基硅氧烷或三聚氰胺焦磷酸盐。该锂离子电池负极极片,在活性物质层外设置储能功能层,在电池温度高时,可吸收热量作为反应熵,为电化学反应的进行提供能量,同时功能性物质可以储存能量,在低温条件下可将能量释放出来,促进电化学反应的进行,提高负极片的低温性能。



1. 一种移动基站用低温型锂离子电池负极极片, 其特征在于, 包括集流体、活性物质层, 还包括位于活性物质层的远离集流体的一侧的储能功能层, 所述储能功能层包括功能性物质和导电剂, 功能性物质与导电剂的质量比为 $(1 \sim 5) : (1 \sim 5)$, 所述功能性物质为三聚氰胺氰尿酸盐、季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐、多聚磷酸铵、聚二甲基硅氧烷、三聚氰胺焦磷酸盐中的一种;

活性物质层与储能功能层之间还设有固体电解质层, 所述固体电解质层包括固体电解质和导电剂, 固体电解质和导电剂的质量比为 $(1 \sim 5) : (1 \sim 5)$; 所述固体电解质为 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{MgLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 中的一种。

2. 如权利要求1所述的移动基站用低温型锂离子电池负极极片, 其特征在于, 活性物质层、固体电解质层、储能功能层的厚度比为 $(100 \sim 300) : (5 \sim 10) : (1 \sim 5)$ 。

3. 如权利要求1所述的移动基站用低温型锂离子电池负极极片, 其特征在于, 在集流体和活性物质层之间设有导电层。

4. 如权利要求3所述的移动基站用低温型锂离子电池负极极片, 其特征在于, 导电层由三维碳材料和粘结剂组成, 三维碳材料和粘结剂的质量比为 $(60 \sim 80) : (20 \sim 40)$; 所述三维碳材料是在碳纤维上原位复合碳纳米管、石墨烯得到的。

5. 如权利要求3所述的移动基站用低温型锂离子电池负极极片, 其特征在于, 导电层、活性物质层的厚度比为 $(1 \sim 3) : (100 \sim 300)$ 。

6. 一种如权利要求1所述的移动基站用低温型锂离子电池负极极片的制备方法, 其特征在于, 包括: 在集流体表面制备活性物质层后, 在活性物质层表面涂覆固体电解质层浆液, 干燥后形成固体电解质层, 再在固体电解质层表面涂覆储能功能层浆液, 干燥后即形成储能功能层; 所述储能功能层浆液由功能性物质、导电剂、粘结剂、溶剂混合而成。

7. 如权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 所述储能功能层浆液中, 功能性物质、导电剂、粘结剂的质量比为 $(1 \sim 5) : (1 \sim 5) : (10 \sim 20)$ 。

8. 一种使用权利要求1所述的移动基站用低温型锂离子电池负极极片的锂离子电池。

一种移动基站用低温型锂离子电池负极极片、制备方法及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,具体涉及一种移动基站用低温型锂离子电池负极极片、制备方法及锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着我国通讯4G时代的到来和市场启动,通讯基站为储能电池带来了快速发展的契机,目前通讯基站所用电池大多为铅酸电池,其存在能量密度低、循环寿命短、污染强等缺陷,已不能适应通讯基站用电池的发展要求。锂离子电池具有比能量高、质量轻、寿命长及无记忆效应等优点,目前已广泛应用于各种民用电子设备、储能、移动电源等领域,有望成为移动基站用电池的潜在解决方案。

[0003] 常规锂离子电池的低温性能较差,在北方严寒地区或野外使用时低温充放电能力差,难以满足北方严寒地区移动基站的使用要求。开发一种低温充放电性能优良的低温型锂离子电池,从而能够应用于移动基站领域,具有重要的实际意义。

[0004] 制备低温性能良好的负极片是提高锂离子电池低温性能的方法之一。目前提高负极材料低温性能的主要方法有:1) 石墨表面改性,即通过改变石墨表面官能团的种类、数量及缺陷,以增大石墨与电解液的相容性和结构稳定性;2) 增大石墨层间距,以提高锂离子充放电过程中锂离子的嵌出速率和离子扩散速率,提高充放电过程中的结构稳定性;3) 通过对石墨进行包覆改性提高石墨材料的低温性能,如高杰等提出了一种低温锂离子电池负极材料的制备方法(复旦大学硕士论文,2007年4月),其通过不同的包覆方法在石墨表面包覆一层金属、无定型碳或氧化物,借以掩蔽石墨避免的活性点,从而避免PC的分解,但是其稳定性及其循环性能差,导电率提高幅度不大,制备过程复杂,难以保证一致性,产业化推广较难。

[0005] 申请公布号为CN102237553A的专利公开了一种锂离子电池及制备方法,其是采用天然石墨和导电碳黑作为负极体系,通过导电碳黑的运用提高低温下负极极片的导电性,提高锂离子在负极中的嵌入速度,从而改善锂离子电池在低温下的充放电性能。该负极极片电化学性能在最低测试温度为10℃,当外界环境温度下降至0℃,甚至-20℃时,负极片的低温性能如何不得而知。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种在0~-40℃下使用的移动基站用低温型锂离子电池负极极片,从而解决现有的负极片低温性能差的问题。

[0007] 本发明的第二个目的是提供上述低温型锂离子电池负极极片的制备方法。

[0008] 本发明的第三个目的是提供一种使用上述负极片的锂离子电池。

[0009] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:

[0010] 一种移动基站用低温型锂离子电池负极极片,包括集流体、活性物质层,还包括位

于活性物质层的远离集流体的一侧的储能功能层,所述储能功能层包括功能性物质和导电剂,功能性物质与导电剂的质量比为 $(1\sim5):(1\sim5)$,所述功能性物质为三聚氰胺氰尿酸盐、季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐、多聚磷酸铵、聚二甲基硅氧烷、三聚氰胺焦磷酸盐中的一种。

[0011] 可参照现有技术是集流体表面制备活性物质层,然后在活性物质层表面涂覆储能功能层浆液,再经干燥即可;储能功能层浆液由功能性物质、导电剂、粘结剂、溶剂混合而成,功能性物质、导电剂、粘结剂的质量比为 $(1\sim5):(1\sim5):(10\sim20)$ 。溶剂的类型与粘结剂的类型相适应。

[0012] 本发明提供的移动基站用低温型锂离子电池负极极片,在活性物质层外设置储能功能层,在电池温度高时,可吸收热量作为反应熵,为电化学反应的进行提供能量,同时功能性物质可以储存能量,在低温条件下可将能量释放出来,促进电化学反应的进行,进而提高负极片的低温性能。另外,储能功能层设置于极片的外层,其与隔膜直接接触,而该部位是电池中电阻最大的部位,在电池工作过程中可最大程度吸收热量、储存能量,从而便于在锂离子电池处于低温条件时,及时释放能量,激活锂离子的传输速率,从而提高锂离子电池的低温电化学性能。

[0013] 优选的,活性物质层、储能功能层之间还设有固体电解质层,所述固体电解质层包括固体电解质和导电剂,固体电解质和导电剂的质量比为 $(1\sim5):(1\sim5)$ 。优选的,固体电解质为 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{MgLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 中的一种。

[0014] 在参照现有技术是集流体表面制备活性物质层后,在活性物质层表面涂覆固体电解质层浆液,干燥后形成固体电解质层,再在固体电解质层表面涂覆储能功能层浆液,干燥,即可制备相应极片。所述固体电解质层浆液由固体电解质、导电剂、粘结剂、溶剂混合而成,固体电解质、导电剂、粘结剂的质量比为 $(1\sim5):(1\sim5):(10\sim20)$ 。溶剂的类型与粘结剂的类型相适应。

[0015] 进一步的,采用活性物质层、固体电解质层、储能功能层的结构设置,固体电解质层中的含锂化合物可以提高低温条件下锂离子的传输速率,提高其低温放电能力;固体电解质层也可以避免活性物质直接与电解液接触,降低副反应的发生几率;固体电解质层、储能功能层能够起到协同作用,在低温条件下,阻止能量外泄,提高锂离子的传输速率,提高低温放电能力。

[0016] 优选的,在集流体和活性物质层之间设有导电层。导电层中含有导电剂,其作用主要是提高电子传导率。进一步优选的,导电层由三维碳材料和粘结剂组成,三维碳材料和粘结剂的质量比为 $(60\sim80):(20\sim40)$;所述三维碳材料是在碳纤维上原位复合碳纳米管、石墨烯得到的。该三维碳材料是由碳纤维、石墨烯与碳纳米管组成的碳系三元网络结构复合材料;可采用申请公布号为CN103496688A公开的专利进行制备,具体包括以下步骤:

[0017] a) 将碳纤维浸涂碳纳米管催化剂溶液后,在碳源气体存在下原位合成碳纳米管/碳纤维二元复合材料;

[0018] b) 将碳纳米管/碳纤维二元复合材料浸涂氧化石墨烯分散液后,经升温处理,制备石墨烯/碳纳米管/碳纤维三维碳材料。

[0019] 所述导电层是由导电层浆液涂覆后干燥得到的;导电层浆液由三维碳材料、粘结剂、溶剂混合而成,三维碳材料与粘结剂的质量比为 $(60\sim80):(20\sim40)$;溶剂的类型与粘

结剂的类型相适应。水性粘结剂对应的溶剂为水,非水性粘结剂对应相应的有机溶剂,如粘结剂为聚偏氟乙烯时,溶剂选择N-甲基吡咯烷酮。

[0020] 进一步的,导电层采用上述三维碳材料,可以利用三维碳材料导电率高、颗粒小的特性,增大与集流体和活性物质的接触面积,降低内阻,提高其倍率、低温放电能力;使用纤维状空心碳纳米管、片状石墨烯及纤维状实心碳纤维原位复合的三维碳材料,可以发挥三者的协同作用,进一步提高材料之间的电子传导率。

[0021] 所述活性物质层包括石墨和导电剂,石墨与导电剂的质量比为(90~95):(1~5)。

[0022] 上述导电剂可选择碳纳米管、石墨烯、炭黑、气相生长碳纤维、三维碳材料中的一种。

[0023] 优选的,上述移动基站用低温型锂离子电池负极极片,包括集流体和在集流体两侧沿远离集流体厚度方向依次设置的导电层、活性物质层、固体电解质层、储能功能层,所述固体电解质层包括固体电解质和导电剂,固体电解质和导电剂的质量比为(1~5):(1~5)。

[0024] 上述移动基站用低温型锂离子电池负极极片的制备方法,包括以下步骤:

[0025] 1)将导电剂、粘结剂、溶剂混合,制备导电层浆液;将固体电解质、导电剂、粘结剂、溶剂混合,制备固体电解质层浆液;将功能性物质、导电剂、粘结剂、溶剂混合,制备储能功能层浆液;

[0026] 2)在集流体表面涂覆导电层浆液,干燥后形成导电层;在导电层表面涂覆活性物质层浆液,干燥后形成活性物质层;在活性物质层表面涂覆固体电解质层浆液,干燥后形成固体电解质层;在固体电解质层表面涂覆储能功能层浆液,干燥后形成储能功能层,即得。

[0027] 步骤1)中,导电层浆液由溶剂和导电剂、粘结剂组成;优选的,导电剂为三维碳材料,导电剂与粘结剂的质量比为(60~80):(20~40);固体电解质层浆液由溶剂和固体电解质、导电剂、粘结剂组成,固体电解质、导电剂、粘结剂的质量比为(1~5):(1~5):(10~20);储能功能层浆液由溶剂和功能性物质、导电剂、粘结剂组成,功能性物质、导电剂、粘结剂的质量比为(1~5):(1~5):(10~20)。活性物质层浆液可采用现有技术,如采用溶剂和石墨、导电剂、粘结剂配制活性物质层浆液,石墨、导电剂、粘结剂的质量比为(90~95):(1~5):(1~5)。

[0028] 上述移动基站用低温型锂离子电池负极极片的制备方法,工艺简单,原料成本低,所得负极片低温性能良好,可用于低温型锂离子电池的制备。

[0029] 一种使用上述移动基站用低温型锂离子电池负极极片的锂离子电池。正极片可采用现有技术,如在集流体表面涂覆磷酸铁锂浆料形成正极片,采用LiPF₆/EC+DEC(EC、DEC的体积比1:1,LiPF₆的浓度为1.3mol/L)为电解液,Celgard 2400膜为隔膜,制备锂离子电池。

[0030] 本发明的锂离子电池,在-20℃的容量保持率达到77.5%,-40℃的容量保持率达到45.7%,低温充放电性能良好,能够满足户外移动基站的使用要求。

附图说明

[0031] 图1为本发明的移动基站用低温型锂离子电池负极极片的结构示意图。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明。以下实施例中导电层所用三维碳材料参照申请公布号为CN103496688A的专利实施例1的方法进行制备。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片,结构示意图如图1所示,包括集流体(铜箔)1和在集流体1两侧沿远离集流体厚度方向依次设置的导电层2、活性物质层3、固体电解质层4、储能功能层5;导电层由三维碳材料和聚偏氟乙烯组成,三维碳材料、聚偏氟乙烯的质量比为70:30;活性物质层由石墨、SP导电剂和聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为94:1:5;固体电解质层由固体电解质 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、碳纳米管、聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为3:3:15;储能功能层由三聚氰胺氰尿酸盐、碳纳米管、聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为3:3:15。

[0035] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片的制备方法,包括以下步骤:

[0036] 1) 向500ml的N-甲基吡咯烷酮中加入30g聚偏氟乙烯,分散均匀后再加入70g三维碳材料,在高速分散机上高速分散2h后(分散速度为4000转/分),得到导电层浆液;

[0037] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入94g石墨、1g SP导电剂、5g聚偏氟乙烯,分散均匀后得到活性物质层浆液;

[0038] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入15g聚偏氟乙烯,分散均匀后加入3g碳纳米管,高速分散1h(分散速度为4000转/分),再添加3g的 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$,高速分散1h(分散速度为2000转/分),得到固体电解质层浆液;

[0039] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入15g聚偏氟乙烯,分散均匀后加入3g碳纳米管,高速分散1h(分散速度为4000转/分),再添加3g的三聚氰胺氰尿酸盐,高速分散1h(分散速度为2000转/分),得到储能功能层浆液;

[0040] 2) 通过凹版印刷机将导电层浆液涂覆于 $10\mu\text{m}$ 的双光铜箔表面,干燥后形成厚度为 $2\mu\text{m}$ 的导电层;在导电层表面通过涂布机涂覆活性物质层浆料,干燥后形成厚度为 $200\mu\text{m}$ 的活性物质层;在活性物质层表面通过涂布机涂覆固体电解质层浆液,干燥后形成厚度为 $8\mu\text{m}$ 的固体电解质层;在固体电解质层表面通过涂布机涂覆储能功能层浆液,干燥后形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的储能功能层,即得。

[0041] 本实施例的锂离子电池,包括负极片、正极片、隔膜和电解液,负极片采用本实施例的负极极片,正极片采用活性物质为磷酸铁锂的常规正极片,隔膜采用Celgard 2400膜,电解液由 LiPF_6 和混合溶剂组成, LiPF_6 的浓度为 1.3mol/L ,混合溶剂由体积比为1:1的EC、DEC混合而成,采用现有技术组装成5AH软包电池。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片,结构与实施例1相同,其中,导电层由三维碳材料和聚偏氟乙烯组成,三维碳材料、聚偏氟乙烯的质量比为80:20;活性物质层由石墨、SP导电剂和聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为94:1:5;固体电解质层由固体电解质 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、石墨烯、聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为1:1:10;储能功能层由季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐、石墨烯、聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为1:1:10。

[0044] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片的制备方法,包括以下步骤:

[0045] 1) 向500ml的N-甲基吡咯烷酮中加入20g聚偏氟乙烯,分散均匀后再加入80g三维

碳材料,在高速分散机上高速分散2h后(分散速度为4000转/分),得到导电层浆液;

[0046] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入94g石墨、1g SP导电剂、5g聚偏氟乙烯,分散均匀后得到活性物质层浆液;

[0047] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入10g聚偏氟乙烯,分散均匀后加入1g石墨烯,高速分散1h(分散速度为4000转/分),再添加1g的 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$,高速分散1h(分散速度为2000转/分),得到固体电解质层浆液;

[0048] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入10g聚偏氟乙烯,分散均匀后加入1g石墨烯,高速分散1h(分散速度为4000转/分),再添加1g的季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐,高速分散1h(分散速度为2000转/分),得到储能功能层浆液;

[0049] 2)通过凹版印刷机将导电层浆液涂覆于 $10\mu\text{m}$ 的双光铜箔表面,干燥后形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的导电层;在导电层表面通过涂布机涂覆活性物质层浆料,干燥后形成厚度为 $100\mu\text{m}$ 的活性物质层;在活性物质层表面通过涂布机涂覆固体电解质层浆液,干燥后形成厚度为 $5\mu\text{m}$ 的固体电解质层;在固体电解质层表面通过涂布机涂覆储能功能层浆液,干燥后形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的储能功能层,即得。

[0050] 本实施例的锂离子电池,使用本实施例的负极片,其余同实施例1。

[0051] 实施例3

[0052] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片,结构与实施例1相同,其中,导电层由三维碳材料和聚偏氟乙烯组成,三维碳材料、聚偏氟乙烯的质量比为60:40;活性物质层由石墨、SP导电剂和聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为94:1:5;固体电解质层由固体电解质 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、气相生长碳纤维、聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为5:5:20;储能功能层由多聚磷酸铵、气相生长碳纤维、聚偏氟乙烯组成,三者的质量比为5:5:20。

[0053] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片的制备方法,包括以下步骤:

[0054] 1)向500ml的N-甲基吡咯烷酮中加入40g聚偏氟乙烯,分散均匀后再加入60g三维碳材料,在高速分散机上高速分散2h后(分散速度为4000转/分),得到导电层浆液;

[0055] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入94g石墨、1g SP导电剂、5g聚偏氟乙烯,分散均匀后得到活性物质层浆液;

[0056] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入20g聚偏氟乙烯,分散均匀后加入5g气相生长碳纤维,高速分散1h(分散速度为4000转/分),再添加5g的 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$,高速分散1h(分散速度为2000转/分),得到固体电解质层浆液;

[0057] 向100ml的N-甲基吡咯烷酮中加入20g聚偏氟乙烯,分散均匀后加入5g气相生长碳纤维,高速分散1h(分散速度为4000转/分),再添加5g的多聚磷酸铵,高速分散1h(分散速度为2000转/分),得到储能功能层浆液;

[0058] 2)通过凹版印刷机将导电层浆液涂覆于 $10\mu\text{m}$ 的双光铜箔表面,干燥后形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的导电层;在导电层表面通过涂布机涂覆活性物质层浆料,干燥后形成厚度为 $300\mu\text{m}$ 的活性物质层;在活性物质层表面通过涂布机涂覆固体电解质层浆液,干燥后形成厚度为 $10\mu\text{m}$ 的固体电解质层;在固体电解质层表面通过涂布机涂覆储能功能层浆液,干燥后形成厚度为 $5\mu\text{m}$ 的储能功能层,即得。

[0059] 本实施例的锂离子电池,使用本实施例的负极片,其余同实施例1。

[0060] 实施例4

[0061] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片,与实施例1的负极片基本相同,区别仅在于导电剂使用炭黑,功能性物质使用三聚氰胺焦磷酸盐,固体电解质使用 $\text{Li}_6\text{MgLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 。

[0062] 本实施例的锂离子电池,使用本实施例的负极片,其余同实施例1。

[0063] 在本发明的其他实施例中,可用聚二甲基硅氧烷替代实施例4的三聚氰胺焦磷酸盐,按照实施例4相同的方法制备相应的负极极片和锂离子电池。

[0064] 实施例5

[0065] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片,包括铜箔和在铜箔两侧沿远离铜箔厚度方向依次设置的活性物质层、固体电解质层、储能功能层,活性物质层、固体电解质层、储能功能层的组成、厚度与实施例1相同。在铜箔表面制备活性物质层后,再在活性物质层表面涂覆固体电解质层浆液,干燥后形成固体电解质层;然后在固体电解质层表面涂覆储能功能层浆液,干燥后形成储能功能层;所述活性物质层浆液、固体电解质层浆液、储能功能层浆液的组成及具体制备工艺可参照实施例1中相应制备步骤。

[0066] 实施例6

[0067] 实施例7负极极片,不含固体电解质层,其余同实施例1,即沿远离集流体厚度的方向依次设置导电层、活性物质层、储能功能层,按照实施例1的方法制备相应的锂离子电池。

[0068] 实施例7

[0069] 本实施例的移动基站用低温型锂离子电池负极极片,包括铜箔和在铜箔两侧沿远离铜箔厚度方向依次设置的活性物质层、储能功能层,活性物质层、储能功能层的组成、厚度与实施例1相同。在铜箔表面制备活性物质层后,再在活性物质层表面涂覆储能功能层浆液,干燥后形成储能功能层;所述活性物质层浆液、储能功能层浆液的组成及具体制备工艺可参照实施例1中相应制备步骤。

[0070] 对比例1

[0071] 对比例1负极极片,不含储能功能层,其余同实施例1,即沿远离集流体厚度的方向依次设置导电层、活性物质层、固体电解质层,按照实施例1的方法制备相应的锂离子电池。

[0072] 试验例1

[0073] 本试验例检测实施例1~7对比例1的吸液保液能力;1)吸液能力测试方法为:将极片置于电解液中保持1.0min,之后称取吸收电解液后极片的重量 m_1 (g),并减去放置之前的极片重量 m_2 (g),即 m_1-m_2 ,并换算成体积 V (mL),最后得到极片的吸液速度为 $V/1$ (mL/min);2)保液率:首先称取极片的重量 m_1 (g),之后将此极片放置24h,称量极片的重量为 m_2 (g),之后计算 $=m_2/m_1*100\%$,既得保液率。结果如表1所示。

[0074] 表1各实施例和对比例的吸液保液能力对比试验结果

[0075]

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	6.4	95.3%
实施例2	5.9	94.6%
实施例3	5.8	94.5%
实施例4	5.7	93.4%
实施例5	5.5	93.1%

实施例6	5.2	92.8%
实施例7	3.4	83.7%
对比例1	2.8	81.8%

[0076] 由表1的试验结果可知,本发明实施例1~7得负极片的吸液速度、保液率远优于对比例,其原因是固体电解质层的孔洞结构发达,锂离子传输速率快,储能功能层中的功能性物质具有粒径小的特性,二者协同增加了负极片的吸液保液能力。

[0077] 试验例2

[0078] 本试验例检测各实施例和对比例的锂离子电池的低温电化学性能,检测时充放电倍率为0.3C/0.3C,结果如表2所示。

[0079] 表2各实施例和对比例的锂离子电池的低温性能检测结果

[0080]

温度 实例		25℃	0℃	-20℃	-40℃
实施例 1	容量 (Ah)	5.3	4.9	4.1	2.4
	保持率 (%)	100	92.5	77.5	45.7
实施例 2	容量 (Ah)	5.3	4.8	3.7	2.2
	保持率 (%)	100	91.1	69.5	42.3
实施例 3	容量 (Ah)	5.2	4.7	3.6	2.1
	保持率 (%)	100	90.9	69.7	40.2
实施例 4	容量 (Ah)	5.16	4.58	3.13	1.82
	保持率 (%)	100	88.7	60.7	35.2
实施例 5	容量 (Ah)	5.21	4.55	3.10	1.82
	保持率 (%)	100	87.4	59.5	34.9
实施例 6	容量 (Ah)	5.23	4.52	3.05	1.72
	保持率 (%)	100	86.4	58.3	32.8
实施例 7	容量 (Ah)	5.3	3.9	2.4	1.1
	保持率 (%)	100	74.4	44.6	21.7
对比例 1	容量 (Ah)	5.3	3.8	2.2	1.1
	保持率 (%)	100	72.1	41.4	20.1

[0081] 由表2的试验结果可知,实施例1~7锂离子电池的低温性能远优于对比例,在-20℃的容量保持率达到77.5%, -40℃的容量保持率达到45.7%,能够满足北方户外移动基站的使用要求;本发明负极极片的固体电解质层在低温条件下,可以补充提供锂离子,储能功能层具有在充放电过程中吸收热量、储能的作用,可以在低温下提供热量,各层综合作用的结果提高锂离子电池的低温放电能力。

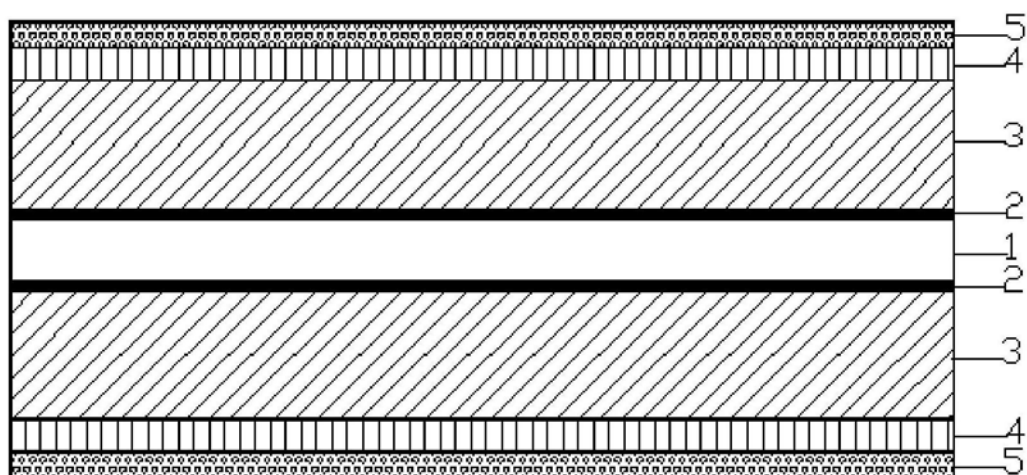


图1