



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709472 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210380336.X

(22) 申请日 2022.04.08

(71) 申请人 远景动力技术(江苏)有限公司

地址 214400 江苏省无锡市江阴市申港街
道申泰路66号

申请人 远景睿泰动力技术(上海)有限公司

(72) 发明人 孙化雨

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 边人洲

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

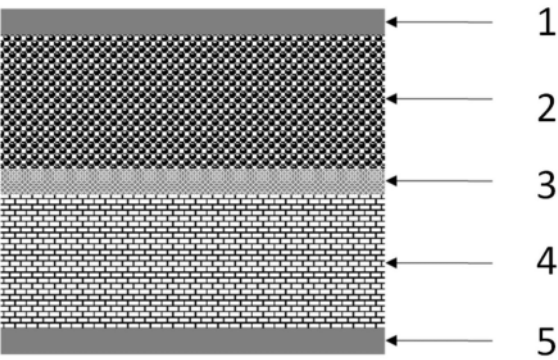
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

无隔膜的电化学装置和电子设备

(57) 摘要

本发明提供了一种无隔膜的电化学装置和电子设备,所述电化学装置包括正极和负极,所述正极和负极之间设置有多孔耐热涂层,所述多孔耐热涂层包括间位芳纶和固态电解质。本发明的电化学装置在正极和负极之间设置多孔耐热涂层来代替现有技术中的隔膜,多孔耐热涂层不仅能够实现在电化学装置中隔绝电子导通离子的功能,还能提高电化学装置的能量密度和安全性能。



1. 一种无隔膜的电化学装置,其特征在于,所述电化学装置包括正极和负极,所述正极和负极之间设置有多孔耐热涂层,所述多孔耐热涂层包括间位芳纶和固态电解质。

2. 根据权利要求1所示的电化学装置,其特征在于,所述多孔耐热涂层中间位芳纶和固态电解质的质量比为(4至7):(3至6)。

3. 根据权利要求1所示的电化学装置,其特征在于,所述固态电解质包括锂镧锆氧化物、磷酸钛铝锂和磷酸锂铝锆中的任意一种或至少两种的组合。

4. 根据权利要求1所示的电化学装置,其特征在于,所述固态电解质的D50粒径为0.3 μm 至3 μm 。

5. 根据权利要求1所示的电化学装置,其特征在于,所述多孔耐热涂层的厚度为2 μm 至10 μm 。

6. 根据权利要求1所示的电化学装置,其特征在于,所述多孔耐热涂层的孔隙率为30%至50%。

7. 根据权利要求1所示的电化学装置,其特征在于,所述多孔耐热涂层中的孔满足以下条件(a)至(b)中的任意一个:

(a) 所述孔的平均孔径为20nm至100nm;

(b) 所述孔的平均孔径为30nm至50nm。

8. 根据权利要求1所示的电化学装置,其特征在于,所述多孔耐热涂层设置在所述正极和/或负极的表面。

9. 根据权利要求1所示的电化学装置,其特征在于,所述电化学装置中还包括电解液。

10. 一种电子设备,其特征在于,所述电子设备中包括根据权利要求1至9任一项所述的电化学装置。

无隔膜的电化学装置和电子设备

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,涉及一种无隔膜的电化学装置和电子设备。

背景技术

[0002] 在当今能源制约,环境污染等大背景下,国家正在大规模推动新能源产业的发展。锂离子电池具有工作电压高、能量密度高、循环寿命长、自放电小、无记忆效应等优点,因此被广泛应用于数码产品、电动车以及储能等领域。

[0003] 目前,锂离子电池主要包括正极片、负极片、隔膜和电解液。正极片主要通过铝箔集流体上涂覆钴酸锂、磷酸铁锂等材料为主的物质,经辊压而形成;负极片主要是通过铜箔集流体表面涂覆石墨材料经辊压而成;而隔膜的材质主要为PE和PP,为了提升隔离膜的安全性能,一般会在PE或PP基膜上涂覆陶瓷涂层或者粘结层。

[0004] 随着人们对锂电池的续航能力要求越来越高,要求锂离子电池的体积能量密度进一步提升。目前提升电池能量密度的手段除了正负极主材的创新外,另一个手段就是减少非活性材料的利用,如集流体减薄、隔膜减薄等;目前针对隔膜的减薄主要是对隔离膜基膜或涂层进行减薄,但减薄后的隔膜抗异物穿刺能力,抗热收缩性能下降,容易引发更大的电芯安全风险。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种无隔膜的电化学装置和电子设备。本发明通过在正极和负极之间设置多孔耐热涂层来隔离正负极、导通离子,用于代替常规的隔膜,并通过多孔耐热涂层中间位芳纶和固态电解质的协同作用,在隔绝电子的同时强化导通离子传输功能,同时具备良好的热稳定性,满足电化学装置的安全性能要求;并且相比常规的PE、PP隔膜,该多孔耐热涂层在正负极中所占厚度很小,因此可以进一步提升电池的能量密度。

[0006] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种无隔膜的电化学装置,所述电化学装置包括正极和负极,所述正极和负极之间设置有多孔耐热涂层,所述多孔耐热涂层包括间位芳纶和固态电解质。

[0008] 本发明的电化学装置在正极和负极之间设置多孔耐热涂层来代替现有技术中的隔膜,多孔耐热涂层中含有间位芳纶和固态电解质。多孔耐热涂层中固态电解质与间位芳纶相结合,一方面能够降低界面阻抗,提升离子的传导能力;另一方面能够使间位芳纶在电极表面更加均匀的成孔,使制备得到的多孔耐热涂层具有合适的孔隙率和均匀的孔分布。间位芳纶和固态电解质二者协同作用,使得该多孔耐热涂层除了具有隔离正负极、导通离子的功能外,还具有很好的热稳定性,在电化学装置内部异常升温时不会发生熔融破裂,防止引发热失控,从而提升了电芯的安全性能。另外,本发明中的多孔耐热涂层与常规隔膜相比,无需较大的厚度来发挥作用,占据空间降低,其较小的厚度能为电化学装置中的活性物质预留更多的空间,有助于进一步提升电化学装置的能量密度。

[0009] 本发明中的电化学装置通过在正极和负极之间设置特定的多孔耐热涂层来替代隔膜在电池中的功能,后期电化学装置中无需插入额外的常规隔膜,提高了电化学装置的能量密度和安全性能。

[0010] 本发明中对多孔耐热涂层的设置位置不做具体限定,其可以直接设置在正极表面,与正极相贴合,并将表面设置有多孔耐热涂层的正极与负极结合得到所述电化学装置;多孔耐热涂层也可以直接设置在负极表面,与负极相贴合,并将表面设置有多孔耐热涂层的负极与正极结合得到所述电化学装置,还可以单独制备得到多孔耐热涂层,并将该涂层与正负极结合得到电化学装置。

[0011] 优选地,所述多孔耐热涂层中间位芳纶和固态电解质的质量比为(4至7):(3至6),其中间位芳纶的选择范围(4至7)例如可以是4、4.5、5、5.5、6、6.5或7等,固态电解质的选择范围(3至6)例如可以是3、3.5、4、4.5、5、5.5或6等。

[0012] 本发明中通过选取合适的间位芳纶和固态电解质的质量比,能够充分发挥二者的协同作用,进一步的提高制备得到的多孔耐热涂层的综合性能,包括耐热性和离子导通性,使涂层与正极和负极的搭配效果更好,满足电芯的各项使用性能。

[0013] 优选地,所述固态电解质包括锂镧锆氧化物(LLZO)、磷酸钛铝锂(LATP)和磷酸锂铝锆(LAGP)中的任意一种或至少两种的组合,例如可以是LLZO和LATP的组合,LATP和LAGP的组合,LLZO和LAGP的组合,或LLZO、LATP和LAGP的组合,上述优选的固态电解质与间位芳纶搭配效果更好,相比单纯的无机固态电解质,间位芳纶可形成具有三维网络结构的连续涂层,保证在满足离子传输的同时,具有稳定的涂层结构,防止正负极直接接触而造成短路。

[0014] 优选地,所述固态电解质的D50粒径为0.3 μm 至3 μm ,例如可以是0.3 μm 、0.5 μm 、1 μm 、1.5 μm 、2 μm 、2.5 μm 或3 μm 等。

[0015] 优选地,所述多孔耐热涂层的孔隙率为30%至50%,例如可以是30%、32%、34%、36%、38%、40%、42%、44%、46%、48%或50%等。

[0016] 优选地,所述多孔耐热涂层中的孔的平均孔径为20nm至100nm,例如可以是20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm或100nm等,优选为30nm至50nm。

[0017] 本发明对多孔耐热涂层的孔隙率和孔径进一步优化,能够提升电化学装置中离子的传导能力,在发挥隔膜性能的同时,进一步提高电化学装置的热稳定性、能量密度和安全性能。

[0018] 优选地,所述多孔耐热涂层设置在所述正极和/或负极的表面,在一个具体实施方式中,多孔耐热涂层设置在所述正极和/或负极的表面的方式为将多孔耐热涂层的浆料涂覆在正极和/或负极的表面。

[0019] 优选地,所述电化学装置中还包括电解液。

[0020] 作为本发明所述电化学装置的优选技术方案,所述多孔耐热涂层的制备方法包括:

[0021] 将间位芳纶在溶剂中溶解,加入固态电解质,形成涂层浆料,将涂层浆料涂覆在电极表面,经萃取、烘干后,在电极表面得到所述多孔耐热涂层。

[0022] 优选地,所述溶剂包括油性溶剂。

[0023] 优选地,所述油性溶剂包括二甲基乙酰胺(DMAC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N-甲

基吡咯烷酮(NMP)中的任意一种或至少两种的组合,例如可以是DMAC和DMF的组合,DMF和NMP的组合,DMAC和NMP的组合,或DMAC、DMF和NMP的组合等。

[0024] 优选地,所述间位芳纶在溶剂中溶解的过程中,还包括加热的步骤。

[0025] 优选地,所述加热的温度为70至90℃,例如可以是70℃、72℃、75℃、78℃、80℃、82℃、85℃、88℃或90℃等,所述加热的时间为30min至120min,例如可以是30min、40min、50min、60min、70min、80min、90min、100min、110min或120min等。

[0026] 优选地,所述涂层浆料的固含量为5wt%至15wt%,例如可以是5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%或15wt%等,本发明中通过调节浆料的固含量,能够进一步调整多孔耐热涂层的孔隙率、孔径和孔分布,提升制备得到的电化学装置的综合性能。

[0027] 优选地,所述涂覆的方式包括微凹版辊涂和/或线棒涂覆。

[0028] 优选地,所述萃取采用的萃取液包括水和/或二甲基乙酰胺(DMAC)。

[0029] 优选地,所述萃取液为水和DMAC的混合液,所述混合液中DMAC的质量浓度为20wt%至50wt%,例如可以是20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%或50wt%等,本发明中通过对萃取液浓度进行调节,进而调整多孔耐热涂层的孔隙率、孔径和孔分布,提升电化学装置的综合电化学性能。

[0030] 本发明中对电化学装置的制备方式不做具体限定,示例性地,本发明提供了一种所述电化学装置的制备方法,包括:

[0031] 将带有多孔耐热涂层的正极与负极通过叠片的工艺装配形成电芯,经过注液、化成和分容后,得到所述无隔膜的电化学装置。

[0032] 需要注意的是,上述制备电化学装置的过程中,对多孔耐热涂层设置的电极是正极或负极不做具体限定,当带有多孔耐热涂层的电极为负极时,其与正极相叠加即可,或正极和负极上均带有多孔耐热涂层时,二者直接叠加即可。

[0033] 在一个具体实施方式中,本发明中的电化学装置可以是锂离子电池。

[0034] 在一个可选的实施方式中,本发明提供了一种检测电化学装置是否为本发明所述无隔膜的电化学装置的方法,所述方法包括:

[0035] 将电化学装置样品进行拆解,拆解后电芯中未发现隔离膜的存在,拆分后得到正极和负极,将正极和负极烘干,对极片表面和截面做SEM和EDS分析,测试结果显示极片表面存在多孔耐热涂层,且该耐热涂层由无机填料(固态电解质)和耐热高分子材料(间位芳纶)组成,即可认定该电化学装置样品为本发明所述的无隔膜的电化学装置。

[0036] 第二方面,本发明提供了一种电子设备,所述电子设备中包括根据第一方面所述的电化学装置。

[0037] 示例性地,本发明所述电子设备可以是移动电脑、便携式电话、存储卡、液晶电视、汽车、摩托车、电机、钟表、照相机等。

[0038] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0039] (1) 本发明的电化学装置在正极和负极之间设置多孔耐热涂层来代替现有技术中的隔膜,多孔耐热涂层中固态电解质与间位芳纶相结合,能够降低界面阻抗,提升离子的传导能力,使间位芳纶在电极表面更加均匀的成孔,同时能够提高涂层的耐热性能,使得该多孔耐热涂层除了具有隔离正负极、导通离子的功能外,还具有很好的热稳定性,在电化学装

置内部异常升温时不会发生熔融破裂,防止引发热失控,从而提升了电芯的安全性能。

[0040] (2) 本发明中的多孔耐热涂层与常规隔膜相比,无需较大的厚度来发挥作用,占据空间降低,其较小的厚度能为电化学装置中的活性物质预留更多的空间,有助于进一步提升电化学装置的能量密度。

附图说明

[0041] 图1是本发明的实施例1中电化学装置的结构示意图。

[0042] 其中,1-正极集流体;2-正极活性涂层;3-多孔耐热涂层;4-负极活性涂层;5-负极集流体。

具体实施方式

[0043] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0044] 实施例1

[0045] 本实施例提供了一种无隔膜的电化学装置,其结构示意图如图1所示,所述电化学装置包括正极、负极和设置在所述正极和负极之间的多孔耐热涂层3,所述正极包括正极集流体1和正极活性涂层2,所述负极包括负极集流体5和负极活性涂层4,所述多孔耐热涂层3设置在正极的表面,多孔耐热涂层3的厚度为4 μm ,孔隙率为40%,平均孔径为40nm。

[0046] 所述多孔耐热涂层3中包括质量比为7:3的间位芳纶和固态电解质LATP,LATP的粒径为0.5 μm 。

[0047] 本实施例还提供了上述无隔膜的电化学装置的制备方法,包括:

[0048] (1) 多孔耐热涂层3的涂层浆料的制备:在搅拌的条件下,将DMAC溶剂和间位芳纶于90 $^{\circ}\text{C}$ 加热60min,待间位芳纶完全溶解后,再往溶液中加入LATP粉末,LATP粉末的D50粒径为0.5 μm ,搅拌均匀后得到涂层浆料,涂层浆料的固含量为10wt%;

[0049] 所述涂层浆料中DMAC、间位芳纶和LATP的质量比为90:7:3;

[0050] (2) 表面带有多孔耐热涂层3的正极的制备:将所述涂层浆料通过微凹版涂覆在正极上,经溶剂萃取、烘干后在正极的表面形成多孔耐热涂层3,其中,萃取采用的萃取液为水和DMAC的混合液,混合液中DMAC的浓度为30wt%;

[0051] (3) 电化学装置的组装:将表面带有多孔耐热涂层3的正极与负极通过叠片工艺装配形成电芯,再经注液、化成、分容等工艺步骤,制备得到无隔膜的电化学装置,其中,正极含有质量比为96:2:2的NCM 622、导电炭黑和聚偏氟乙烯,负极为质量比为97:1:1:1的天然石墨、导电炭黑、羧甲基纤维素和丁苯橡胶,电解液采用浓度为1M的 LiPF_6 电解液,电解液中溶剂为质量比为1:1:1的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC),电芯设计容量为4300mAh。

[0052] 一、能量密度计算

[0053] 采用盛弘电器股份有限公司电池性能测试系统(设备型号:BTS05/10C8D-HP),测试本发明实施例和对比例中的电化学装置的放电容量,测试温度为25 $^{\circ}\text{C}$,电压区间为3.0V至4.3V,倍率为1C,根据放电容量和电化学装置的体积计算能量密度。以对比例1中电化学装置的能量密度为基准,测试相同电化学装置体积下,其余实施例和对比例中电化

学装置的能量密度的提升值,将提升值除以基准值,得到能量密度提升比例,结果如表1和表2所示。

[0054] 二、倍率测试

[0055] 采用盛弘电器股份有限公司电池性能测试系统(设备型号:BTS05/10C8D-HP)进行测试:

[0056] 1) 25℃下,以0.5C的电流充电,充到电压为4.3V时停止充电,然后以1C的电流放电,电压为3.0V时停止放电;

[0057] 2) 以0.5C的电流充电,充到电压为4.3V时停止充电,以0.5C放电,电压为3.0V时停止放电,记录放电容量C1;

[0058] 3) 以2C的电流充电,充到电压为4.3V时停止充电,以0.5C放电,电压为3.0V时停止放电,记录放电容量C2;

[0059] 4) 25℃/2C充电倍率下,容量保持率为 $(C2/C1)*100\%$ 。

[0060] 三、热冲击通过率测试

[0061] 将实施例和对比例中的电池置于热箱中,然后以5℃/min的升温速率对电池进行加热,当温度升至130℃时,在130℃下保持30min,观察电池是否发生起火爆炸,未发生起火爆炸的电池判定为通过测试。其中6/6代表6个电池样本中有6个通过测试,4/6表示6个电池样本中有4个通过测试,以此类推,测试结果如表1和表2所示。

[0062] 实施例2至7和对比例1至2是在实施例1步骤的基础上进行参数变更,具体变更的参数和测试结果如表1所示。

[0063] 表1

[0064]

	隔离材料 类型	固态电 解质	间位芳纶和 固态电解质 质量比	能量密度 提升比例	容量保持率	热冲击 通过率
实施例 1	多孔耐热 涂层 3	LATP	7:3	7.8%	84%	6/6
实施例 2	多孔耐热 涂层 3	LATP	6:4	7.9%	87%	6/6
实施例 3	多孔耐热 涂层 3	LATP	5:5	7.8%	88%	6/6
实施例 4	多孔耐热 涂层 3	LATP	8:2	7.8%	81%	6/6
实施例 5	多孔耐热 涂层 3	LATP	2:8	7.8%	88%	3/6
实施例 6	多孔耐热 涂层 3	LLZO	7:3	8.0%	85%	6/6
实施例 7	多孔耐热 涂层 3	LAGP	7:3	7.9%	86%	6/6
对比例 1	12 μ m PE 隔膜	/	/	基准	88%	0/6
对比例 2	9 μ m PE+3 μ m 陶瓷涂层	/	/	0%	86%	4/6

[0065] 通过表1中实施例1至7和对比例1至2的对比可知,本发明选用多孔耐热涂层3不仅能够替代常规的PE隔膜和PE陶瓷隔膜,还能够提升制备得到的电化学装置的能量密度和安全性能,对比例1和对比例2未在正极表面涂覆多孔耐热涂层3,而是直接采用常规的PE隔膜或涂覆陶瓷层的PE隔膜隔绝正负极,与本发明的实施例相比,在相同的体积下,其电化学装置的能量密度更低,热稳定性更差;相反,采用本发明的多孔耐热涂层3,能够将电化学装置的能量密度提升8%左右,电化学装置在130℃下的热冲击通过率也得到了极大的提高。

[0066] 进一步地,通过进一步调节多孔耐热涂层3中间位芳纶和固态电解质的比例,能够使涂层具有更好的综合性能。从实施例1至实施例5可以看出,随着芳纶的比例下降,电化学装置的倍率性能有所提升。但进一步降低间位芳纶的含量时则无法保证稳定的耐热涂层结构,从而降低电池的安全性能。因此间位芳纶和固态电解质的比例要以合适的比例混合,从而兼顾电池倍率性能和安全性能。

[0067] 实施例8和9是在实施例1步骤的基础上进行参数变更,具体变更的参数和测试结果如表2所示。

[0068] 表2

	多孔耐热涂层 3						
	涂层浆料固含量	混合液浓度	厚度	孔隙率	平均孔径	容量保持率	热冲击通过率
[0069] 实施例 1	10%	30wt%	4μm	40%	40nm	84%	6/6
实施例 8	10%	20wt%	4μm	25%	30nm	80%	6/6
实施例 9	5%	30wt%	2μm	58%	70nm	88%	4/6

[0070] 通过表2中实施例1与实施例8和9的对比可知,本发明中通过调整涂层浆料的固含量和/或混合液中DMAC的浓度,能够调节多孔耐热涂层3的孔隙率和孔径大小,进而影响多孔耐热涂层3的电化学性能。实施例8降低混合液浓度,使得间位芳纶萃取速率下降,降低涂层成孔率,使得电池倍率性能显著下降;实施例9则降低浆料固含量后,使得单位面积的涂覆量显著降低,导致涂层变得“稀疏”,降低了耐热涂层结构的可靠性,使得电池的安全性能下降。

[0071] 综合上述实施例1至8可知,本发明通过在正极和负极之间设置多孔耐热涂层3来隔离正负极、导通离子,用于代替常规的隔膜,并通过多孔耐热涂层3中间位芳纶和固态电解质的协同作用,提高制备得到的电化学装置的能量密度和安全性能。

[0072] 以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

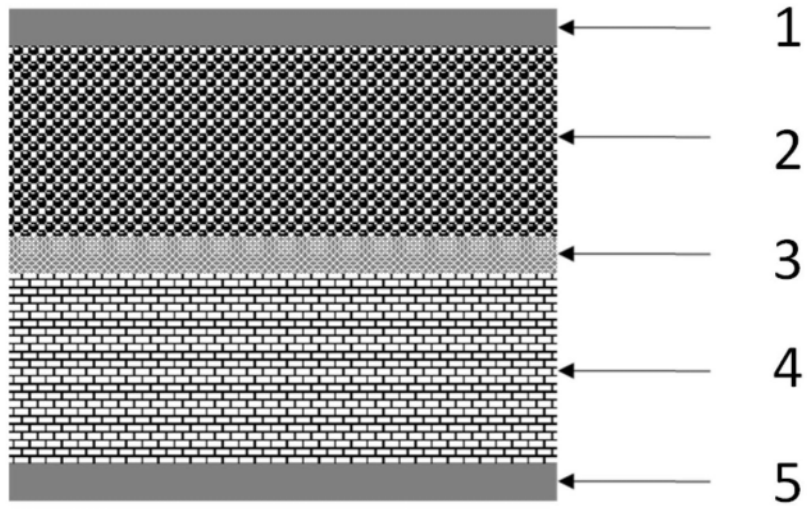


图1