



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102709587 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201210005082.X

(22)申请日 2012.01.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102709587 A

(43)申请公布日 2012.10.03

(73)专利权人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市东侨经济开发
区郑港路1号

(72)发明人 许国成 袁庆丰 赵丰刚

(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 4/66(2006.01)

(56)对比文件

KR 10-0898706 B1,2009.05.14,
CN 102034981 A,2011.04.27,

审查员 焦延峰

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池及其阴极集流体

(57)摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,特别涉及一种改善锂离子电池安全性能的阴极集流体及包含该阴极集流体的锂离子电池。包括阴极集流体本体,所述阴极集流体本体表面还覆盖有处理层,按重量百分比计,所述处理层由70~80wt%的共轭大 π 键导电高分子、19.4~29.8wt%的粘结剂和0.2~0.6wt%的草酸组成。相对于现有技术,本发明利用导电高分子的电化学活性特点,将其用在阴极集流体的处理层中,从而改善锂离子电池的防过充过放特性,起到改善电池安全性能的作用。此外,本发明实施简单,便于工业化。此外,本发明还公开了一种包含该阴极集流体的锂离子电池。

1. 一种锂离子电池阴极集流体,包括阴极集流体本体,其特征在于:所述阴极集流体本体表面还覆盖有处理层,按重量百分比计,所述处理层由70 ~ 80wt%的共轭大 π 键导电高分子、19.4 ~ 29.8wt%的粘结剂和0.2 ~ 0.6wt%的草酸组成;所述的共轭大 π 键导电高分子为聚-2,5-二甲氧基苯胺、聚间甲氧基苯胺中的至少一种。

2. 根据权利要求1 所述的锂离子电池阴极集流体,其特征在于:所述的粘结剂为聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯中的至少一种。

3. 根据权利要求1 所述的锂离子电池阴极集流体,其特征在于:所述的处理层通过挤压涂布方式覆盖在所述阴极集流体本体表面。

4. 根据权利要求1 所述的锂离子电池阴极集流体,其特征在于:所述的处理层通过静电印刷方式覆盖在所述阴极集流体本体表面。

5. 根据权利要求1 所述的锂离子电池阴极集流体,其特征在于:所述的处理层厚度小于 $5\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求5 所述的锂离子电池阴极集流体,其特征在于:所述的处理层厚度为 $3\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1 所述的锂离子电池阴极集流体,其特征在于:所述的阴极集流体本体为铝箔或不锈钢片。

8. 一种锂离子电池,包括阴极集流体和涂覆在所述阴极集流体上的阴极活性物质层,阳极集流体和涂覆在所述阳极集流体上的阳极活性物质层,隔离膜,以及电解液,其特征在于:所述阴极集流体为权利要求1 至7 任一项所述的锂离子电池阴极集流体。

9. 根据权利要求8 所述的锂离子电池,其特征在于:所述阴极活性物质层包括磷酸铁锂(LiFePO_4)。

一种锂离子电池及其阴极集流体

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,特别涉及一种改善锂离子电池安全性能的阴极集流体及包含该阴极集流体的锂离子电池。

背景技术

[0002] 1991年,日本索尼(Sony)公司率先将锂离子电池商业化以来,由于其具有高能量密度、高电压、低自放电率和重量轻等优点,在各种领域得到了广泛应用。随着全球能源危机的加剧及对环保的重视,锂离子电池作为一种绿色环保能源备受关注,近年来,锂离子电池已逐渐应用在风力发电储能系统和电动汽车(EV,HEV,PHEV)中。在这些应用中,人们对电池的安全性能特别关注。

[0003] 对锂离子电池而言,不论是单体电池还是将单体电池组装成电池组,在使用过程中都会存在过充过放等问题。这些问题对电池的循环寿命及安全性能是个极大的考验。因为在充电过程中,电能以在阳极是以 LiC_6 的形式储存起来,随着充电的不断进行,该体系的安全性能不断降低。

[0004] 当过充发生时,很容易使得电解液被分解,电池产生大量热量,从而导致电池起火甚至引起爆炸,给电池/电池组的使用带来严重的安全隐患。目前防护电池过充的措施包括在保护板上增加正温度系数热敏电阻(PTC)或对隔离膜进行特殊处理,当电池过充发热导致温度超过一定值时,保护装置开始工作。这两种措施可以有效的改善过充安全,但它们的作用机理略有差异:PTC的作用机理是该保护模块的电阻随温度上升而急剧增大,但它发挥作用的温度较高,此时的高温对电池产生了恶劣的负面影响;而处理隔离膜防过充的机理是电池发热产生的高温使隔膜发生闭孔,使得过充不能继续进行,从而起到保护作用。但此时隔膜已经发生闭孔,对电池造成永久性破坏,使得电池后续的充放电难以进行。

[0005] 另一方面,当电池过放时,阳极电位升高,当电位高于一定值时,阳极集流体发生氧化溶解,导致电池性能恶化,严重影响电池后续的电化学性能。目前防过放的手段主要是通过外部电子电路进行监控,这对单体电池起到很好的保护作用,但如果在电池组中要开发电路模块监控每个电池,不但会大大的增加电池组的成本,而且并不能十分有效的改善电池组中每个电池的防过放性能。

[0006] 有鉴于此,确有必要提供一种在不影响锂离子电池正常电化学性能的前提下,能够显著的改善锂离子电池体系防过充过放特性,从而有效的改善电池的安全性能的锂离子电池阴极集流体及包含该阴极集流体的锂离子电池。

发明内容

[0007] 本发明的目的之一在于:针对现有技术的不足,而提供一种在不影响锂离子电池正常电化学性能的前提下,能够显著的改善锂离子电池体系防过充过放特性,从而有效的改善电池的安全性能的锂离子电池阴极集流体。

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种锂离子电池阴极集流体,包括阴极集流体本体,所述阴极集流体本体表面还覆盖有处理层,按重量百分比计,所述处理层由70~80wt%的共轭大 π 键导电高分子、19.4~29.8wt%的粘结剂和0.2~0.6wt%的草酸组成。

[0010] 采用该处理层处理的阴极集流体,少量的草酸在处理过程中对阴极集流体本体进行刻蚀,增加阴极集流体表面的粗糙度,有利于提高处理层与阴极集流体本体的粘结能力,草酸的重量百分比选择为0.2~0.6wt%,是因为若草酸含量太小,则对阴极集流体本体的腐蚀作用不够,导致阴极集流体本体的粗糙度不够,不利于阴极集流体本体和处理层的粘接,而如果草酸含量太大,则可能将阴极集流体本体腐蚀穿,不利于电池的制备;粘接剂则将处理层中的草酸和共轭大 π 键导电高分子颗粒粘接在一起,并将整个处理层粘接在阴极集流体的表面,粘接剂的重量百分比选择为19.4~29.8wt%是因为:若粘接剂的含量太低,则颗粒间粘接作用不强,容易产生掉粉等问题,而如果粘接剂的含量太大,则由于粘接剂本身不导电,会造成电池性能的劣化;共轭大 π 键导电高分子只能在某些特定电化学窗口起电子导通作用,当阴极电位过高(或过低),超出该特定电化学窗口时,该处理层电阻急剧增大起到电子绝缘作用,电池回路在阴极内部被断开,很好的起到防止过充过放特性,对电池起到很好的保护作用,当电位降低(或者升高)回到其电化学活性窗口时,该处理层又能导通电子,电池恢复正常工作。本发明正是利用导电高分子的电化学活性特点,将其用在阴极集流体的处理层中,从而改善锂离子电池的防过充过放特性,起到改善电池安全性能的作用。此外,本发明实施简单,便于工业化,而且对电池起保护作用的同时不会破坏电池体系和损害电池性能,解决了在不损坏电池的前提下改善电池/电池组安全性能的技术难题。

[0011] 作为本发明锂离子电池阴极集流体的一种改进,所述的共轭大 π 键导电高分子为聚苯胺、聚-2,5-二甲氧基苯胺、聚间甲氧基苯胺和聚邻甲苯胺中的至少一种,这些导电高分子相对于 Li^+/Li 电极的电化学活性电位是2.9V~3.8V,当电位在2.9V~3.8V之间时该处理层是电子良导体,而当电位低于2.9V或者高于3.8V时该处理层是绝缘体。

[0012] 作为本发明锂离子电池阴极集流体的一种改进,所述的粘结剂为聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯中的至少一种。

[0013] 作为本发明锂离子电池阴极集流体的一种改进,所述的处理层通过挤压涂布方式覆盖在所述阴极集流体本体表面。

[0014] 作为本发明锂离子电池阴极集流体的一种改进,所述的处理层通过静电印刷方式覆盖在所述阴极集流体本体表面。

[0015] 作为本发明锂离子电池阴极集流体的一种改进,所述的处理层厚度小于5 μm 。若处理层的厚度太大,则会导致电池整体厚度的增大,从而影响电池的能量密度。

[0016] 作为本发明锂离子电池阴极集流体的一种改进,所述的处理层厚度为3 μm 。

[0017] 作为本发明锂离子电池阴极集流体的一种改进,所述的阴极集流体本体为铝箔或不锈钢片。

[0018] 本发明的另一个目的在于提供一种包含上述阴极集流体的锂离子电池,一种锂离子电池,包括阴极集流体和涂覆在所述阴极集流体上的阴极活性物质层,阳极集流体和涂覆在所述阳极集流体上的阳极活性物质层,隔离膜,以及电解液,所述阴极集流体为上述段落所述的锂离子电池阴极集流体。

[0019] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述阴极活性物质层包括磷酸铁锂

(LiFePO_4),这是因为磷酸铁锂的可逆脱嵌锂电位是3.45V,正好在聚苯胺及其衍生物的电化学活性窗口(2.9V~3.8V)内。

[0020] 相对于现有技术,本发明锂离子电池由于其阴极集流体的处理层中引入了共轭大 π 键导电高分子,使其在保持电池性能的前提下,具有良好的安全特性。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1至6和对比例1的电池在常温时不同电压及内阻的曲线;

[0022] 图2为本发明实施例1至6和对比例1的电池在常温时不同电压及内阻取对数后的曲线。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施方式和说明书附图,对本发明做进一步的说明。

[0024] 实施例1

[0025] 阴极集流体处理层浆料的制备:

[0026] 将草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、导电聚苯胺(PANI)和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照重量比0.2:70:29.8依次加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)中搅拌均匀,NMP占浆料总重量的80wt%。搅拌均匀的浆料用200目不锈钢筛网过滤,即制得所需的阴极集流体处理层浆料。

[0027] 阴极集流体的制备:

[0028] 采用12 μm 铝箔作为阴极集流体本体,将上述阴极集流体处理层浆料用凹版印刷机均匀地印刷在铝箔两面,印刷速度是2m/min,烘干温度为55 $^\circ\text{C}$,得到单面印刷层厚度为3 μm 的处理集流体。

[0029] 阴极极片的制备:

[0030] 将磷酸铁锂(LiFePO_4)、超导碳(Super-P)和聚偏氟乙烯(PVDF)按重量比93:2:5加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)中搅拌均匀,得到具有一定流动性的阴极浆料;然后,将阴极浆料涂布在上述处理好的阴极集流体上,鼓风干燥,随后利用辊压机进行冷压处理,裁剪等工序得到阴极极片。

[0031] 阳极极片的制备:

[0032] 将石墨、超导碳(Super-P)、聚偏氟乙烯(PVDF)按重量比96:1:3加入NMP中混合搅拌均匀,得到具有一定流动性的阳极浆料;然后,将阳极浆料涂布在9 μm 的铜箔集流体上,鼓风干燥,随后利用辊压机进行冷压处理,裁剪等工序得到阳极极片。

[0033] 电池的组装:

[0034] 在阴极和阳极极片上焊接导电电极耳,并按照正极极片、隔离膜和负极极片的顺序叠放整齐,其中的隔离膜为厚度为20 μm 的聚丙烯(PP)/聚乙烯(PE)复合隔离膜。叠放整齐后将其卷绕成四方状,再用铝塑膜包装,注入非水电解液,电池的电解液为1mol/L的 LiPF_6 溶液,溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合物,三者的体积比为40:20:20。对铝塑膜进行封装后对电池进行化成和老化测试,得到长宽厚为109mm \times 101mm \times 3mm的方形软包装电池。

[0035] 实施例2

[0036] 与实施例1不同之处在于:阴极集流体处理层浆料中,草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、导电聚苯胺

(PANI)和粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)的重量比为0.3:72:27.7,溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)占浆料总重量的90wt%。

[0037] 阴极集流体本体为不锈钢片,厚度为10 μ m,且阴极集流体处理层浆料是通过挤压涂布的方式涂布在不锈钢片的两面,烘干后得到的处理层单面厚度为1 μ m。

[0038] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0039] 实施例3

[0040] 与实施例1不同之处在于:阴极集流体处理层浆料中,草酸(C₂H₂O₄)、聚-2,5-二甲氧基苯胺和粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)及聚偏氟乙烯(PVDF)的重量比为0.4:74:20:5.6,溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)占浆料总重量的70wt%。

[0041] 阴极集流体本体为不锈钢片,厚度为12 μ m,且阴极集流体处理层浆料是通过挤压涂布的方式涂布在不锈钢片的两面,烘干后得到的处理层单面厚度为5 μ m。

[0042] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0043] 实施例4

[0044] 与实施例1不同之处在于:阴极集流体处理层浆料中,草酸(C₂H₂O₄)、聚间甲氧基苯胺和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)的重量比为0.5:76:23.5,溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)占浆料总重量的75wt%。

[0045] 将浆料通过凹版印刷机涂覆在厚度为12 μ m的铝箔上,烘干后得到的处理层单面厚度为4 μ m。

[0046] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0047] 实施例5

[0048] 与实施例1不同之处在于:阴极集流体处理层浆料中,草酸(C₂H₂O₄)、聚邻甲苯胺和粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)及聚偏氟乙烯(PVDF)的重量比为0.55:78:21.45,溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)占浆料总重量的85wt%。

[0049] 阴极集流体本体为不锈钢片,厚度为12 μ m,且阴极集流体处理层浆料是通过挤压涂布的方式涂布在不锈钢片的两面,烘干后得到的处理层单面厚度为2 μ m。

[0050] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0051] 实施例6

[0052] 与实施例1不同之处在于:阴极集流体处理层浆料中,草酸(C₂H₂O₄)、聚间甲氧基苯胺、导电聚苯胺(PANI)和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)的重量比为0.6:10:70:19.4,溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)占浆料总重量的87wt%。

[0053] 将浆料通过凹版印刷机涂覆在厚度为12 μ m的铝箔上,烘干后得到的处理层单面厚度为2.5 μ m。

[0054] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0055] 对比例1

[0056] 与实施例1不同之处在于:阴极集流体采用没有经过本发明处理过的铝箔集流体,也就是仅使用集流体本体作为阴极集流体,其余同实施例1,这里不再赘述。

[0057] 将上述实施例1至6及对比例1所制得的阴极极片进行粘接性能测试及电阻测试,结果见下表:

[0058] 表1不同集流体阴极极片粘接性能及电阻测试数据

[0059]

组别	导电高分子 比例 wt%	C ₂ H ₂ O ₄ 比例 wt%	粘接剂 比例 wt%	密度 (g/cm ³)	粘接力 (N/m)	电阻 (mΩ)
实施例 1	70	0.2	29.8	2.2	79	34
实施例 2	72	0.3	27.7	2.2	91	24
实施例 3	74	0.4	25.6	2.2	97	22
实施例 4	76	0.5	23.5	2.2	77	31
实施例 5	78	0.55	21.45	2.2	78	36
实施例 6	80	0.6	19.4	2.2	70	31
对比例 1	/	/	/	2.2	31	44

[0060] 由表1可知,在阴极集流体本体上覆盖处理层后,阴极极片本身具有更强的粘接力 and 更小的膜片内阻。这是因为与不做表面处理的阴极集流体相比,本发明的集流体的处理层上包含粘接剂,可以与活性物质层起到较好的粘接作用,同时,处理层中包含草酸,草酸能够对集流体本身起到一定的腐蚀作用,可以增强集流体本体的粗糙度,从而增强集流体和处理层的粘接作用。另外,由于聚苯胺及其衍生物本身具有较好的导电性,因此可以减少阴极极片的内阻。

[0061] 将上述实施例1至6及对比例1所制得的电池在室温下进行充放电测试,计算电池的首次容量、并记录电池的容量降至首次容量的80%时的充放电循环次数。循环寿命测试对比,结果见表2:

[0062] 表2电池容量、循环寿命测试数据

[0063]

组别	导电高分子 比例 wt%	C ₂ H ₂ O ₄ 比例 wt%	粘接剂 比例 wt%	电池 容量 (mAh)	80wt%容 量 (循环)
实施例 1	70	0.2	29.8	2320	4002
实施例 2	72	0.3	27.7	2299	4205
实施例 3	74	0.4	25.6	2313	3950
实施例 4	76	0.5	23.5	2302	3995
实施例 5	78	0.55	21.45	2298	4152
实施例 6	80	0.6	19.4	2302	3985
对比例 1	/	/	/	2305	4058

[0064] 由表2可知,本发明的锂离子电池的容量和循环寿命并没有受到影响。

[0065] 此外,将上述实施例1至6及对比例1所制得的电池在室温下进行充放电测试,并记录其在不同电压下对应的内阻值,所得结果示于图1和图2。

[0066] 从图1和图2可以得知,电池在不同电压下的内阻值是不同的。实施例1至6与对比例1相比,当电压高于3.8V时,电池内阻急剧增大,这是因为集流体上的导电高分子在高电位下被氧化,导致其失去导电子能力而变成了不导电层,从而使得电池内阻急剧增大,使得电池不会出现过充现象,提高了电池的防过充特性。当电压低于2.4V时,此时实施例1至6中

的导电高分子在低电位下被还原使其失去电化学活性而变成不导电层,从而使得电池内阻急剧增大,使得电池不会出现过放现象,提高了电池的防过放特性。因此本发明阴极集流体能够同时解决电池的防过充过放的问题。

[0067] 综上所述,本发明锂离子电池阴极集流体在不影响锂离子电池正常电化学性能的前提下,能够显著的改善锂离子电池体系防过充过放特性,从而有效的改善电池的安全性能。

[0068] 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适当的变更和修改。例如,本发明所属领域的技术人员还可以将实施例中的单个锂离子电池按照现有技术组装成电池组。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(如将本发明的单个电池组装成电池组)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。

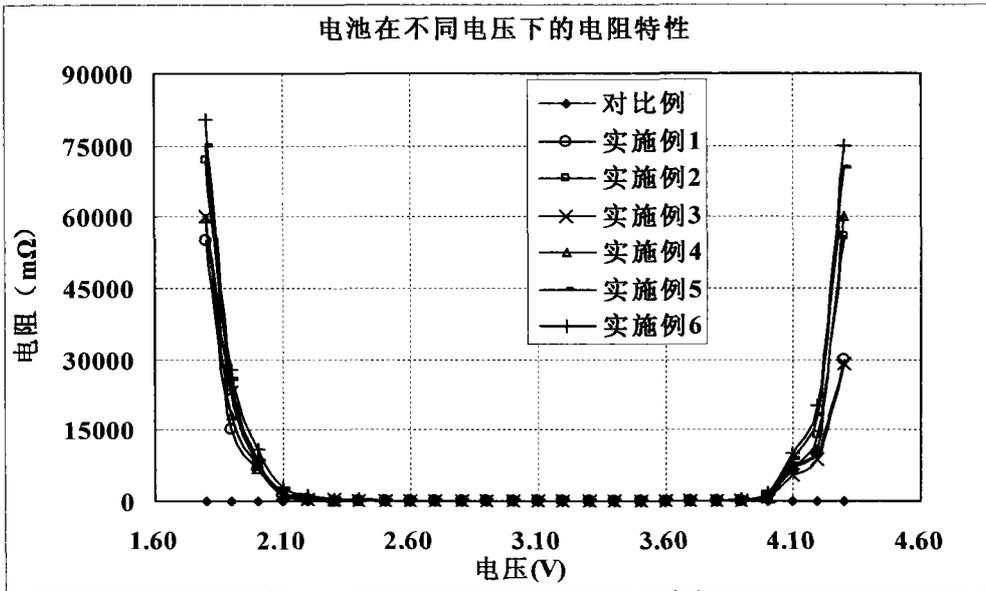


图1

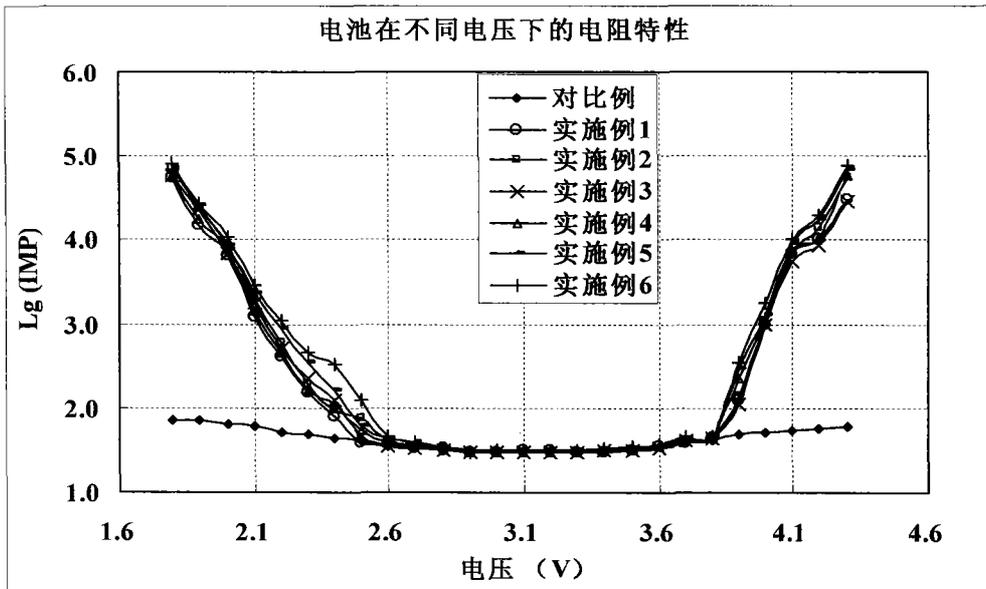


图2