



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109671908 A

(43)申请公布日 2019.04.23

(21)申请号 201811543189.3

(22)申请日 2018.12.17

(71)申请人 深圳先进技术研究院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号

(72)发明人 羿井司 陆子恒 陈佳华 杨铮
杨春雷 钟国华

(74)专利代理机构 深圳市铭粤知识产权代理有限公司 44304

代理人 孙伟峰 黄进

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/136(2010.01)

H01M 4/1397(2010.01)

H01M 10/052(2010.01)

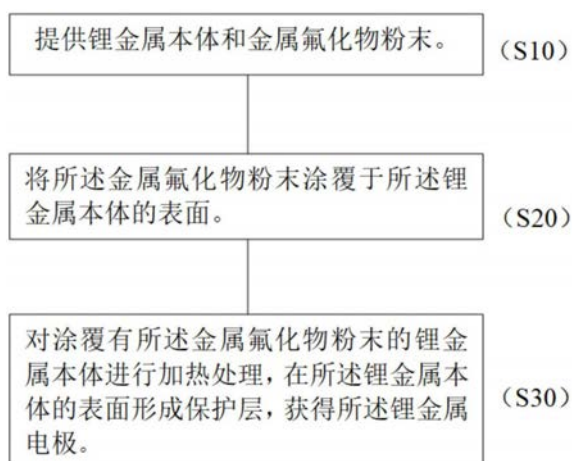
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

锂金属电极及其制备方法、锂电池

(57)摘要

本发明公开了一种锂金属电极,其包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层,所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。所述锂金属电极的制备方法包括步骤:S10、提供锂金属本体和金属氟化物粉末;S20、将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面;S30、对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理,在所述锂金属本体的表面形成保护层,获得所述锂金属电极。本发明实施例中,将氟化物通过加热反应结合到锂金属本体的表面上形成保护层,可以有效地抑制锂电池中锂枝晶的形成,提高了金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。



1. 一种锂金属电极, 其特征在于, 所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层, 所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。

2. 根据权利要求1所述的锂金属电极, 其特征在于, 所述保护层的厚度为300~500 μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的锂金属电极, 其特征在于, 所述金属氟化物选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

4. 一种如权利要求1-3任一所述的锂金属电极的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

S10、提供锂金属本体和金属氟化物粉末;

S20、将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面;

S30、对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理, 使所述金属氟化物粉末与所述锂金属本体发生反应形成氟化锂以及锂与所述金属氟化物中的金属元素的合金, 从而在所述锂金属本体的表面形成保护层, 获得所述锂金属电极。

5. 根据权利要求4所述的锂金属电极的制备方法, 其特征在于, 依次重复所述步骤S20和所述步骤S30, 直至在所述锂金属本体的表面形成预定厚度的保护层。

6. 根据权利要求5所述的锂金属电极的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S20和所述步骤S30依次重复的次数为2~4次。

7. 根据权利要求4所述的锂金属电极的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S30中, 在加热台上对涂覆有所述氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理, 加热的温度为50~180 $^{\circ}\text{C}$, 加热时间为3~7min。

8. 根据权利要求7所述的锂金属电极的制备方法, 其特征在于, 所述加热温度为140~160 $^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求4-8任一所述的锂金属电极的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S20和所述步骤S30是在氩气氛围的工作腔体中进行。

10. 一种锂电池, 包括正极、负极以及设置在所述正极与负极之间的隔膜和电解质, 其特征在于, 所述负极采用如权利要求1-3任一所述的锂金属电极。

锂金属电极及其制备方法、锂电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池技术领域,尤其涉及一种锂金属电极及其制备方法,还涉及包含所述锂金属电极的锂电池。

背景技术

[0002] 锂电池具有工作温度范围宽,放电电压平稳,自放电率低,使用寿命长等优点,已被广泛应用于各种领域,特别是航天航空、军事、长寿命仪器仪表、物流追踪、汽车电子、移动数码产品等领域。

[0003] 锂金属电池是以锂金属电极作为负极的一种可充电锂电池。由于锂金属具有极高的理论比容量(3860mAh/g),大约是目前商业上使用的负极材料的比容量的10倍,所以它具有更好的循环性能;同时锂金属具有低的电化学势(与标准氢电极相比为-3.040V),这保证了整个电池的高工作电压;此外,锂金属负极可与不同的正极材料配对。因此锂金属是下一代锂电池理想负极材料。

[0004] 然而,目前使用锂金属作为负极至少存在以下三个问题:

[0005] (1)、锂金属电极在充放电过程中易产生锂枝晶,它将引起诸如热失控的安全问题。锋利的锂枝晶会在反复充放电过程中不断生长,能够刺穿隔膜,导致电池短路,甚至爆炸,存在安全隐患。

[0006] (2)、在锂电池的首次充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上发生反应,形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层,这层钝化膜被称为固体电解质界面膜(SEI)。SEI膜的形成消耗了锂离子,使得首次充放电不可逆容量增加;并且SEI膜的形成也会耗尽电解质,增加电阻,降低电池的库仑效率。

[0007] (3)、锂的沉积和溶解,会引起负极体积的巨大变化,从而影响电池的界面稳定性。由于界面不稳定,不能实现无枝晶和致密的锂沉积,并且在循环后不能降低界面电阻,会缩短电池寿命。

[0008] 因此,对锂金属电极的保护至关重要。

发明内容

[0009] 鉴于现有技术存在的不足,本发明提供了一种锂金属电极及其制备方法,其可以有效地抑制锂电池中锂枝晶的形成,提高金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。

[0010] 为实现上述发明目的,本发明采用了如下技术方案:

[0011] 一种锂金属电极,其中,所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层,所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。

[0012] 具体地,所述保护层的厚度为300~500 μm 。

[0013] 具体地,所述金属氟化物选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

- [0014] 本发明还提供了一种如上所述的锂金属电极的制备方法,其包括步骤:
- [0015] S10、提供锂金属本体和金属氟化物粉末;
- [0016] S20、将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面;
- [0017] S30、对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理,使所述金属氟化物粉末与所述锂金属本体发生反应形成氟化锂以及锂与所述金属氟化物中的金属元素的合金,从而在所述锂金属本体的表面形成保护层,获得所述锂金属电极。
- [0018] 具体地,依次重复所述步骤S20和所述步骤S30,直至在所述锂金属本体的表面形成预定厚度的保护层。
- [0019] 具体地,所述步骤S20和所述步骤S30依次重复的次数为2~4次。
- [0020] 具体地,所述步骤S30中,在加热台上对涂覆有所述氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理,加热的温度为50~180℃,加热时间为3~7min。
- [0021] 进一步地,所述加热温度为140~160℃。
- [0022] 具体地,所述步骤S20和所述步骤S30是在氩气氛围的工作腔体中进行。
- [0023] 本发明的另一方面是提供一种锂电池,其包括正极、负极以及设置在所述正极与负极之间的隔膜和电解质,其中,所述负极采用如上所述的锂金属电极。
- [0024] 本发明实施例提供的锂金属电极及其制备方法,将金属氟化物通过加热反应的方式在锂金属本体的表面形成包覆的保护层,可以有效地抑制锂电池中锂枝晶的形成,提升锂电池的安全性能,并且该保护层还可以有效地防止锂金属与电解质在界面发生反应,减小锂金属的损耗并且也能够保持界面稳定,从而提高金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。

附图说明

- [0025] 图1是本发明实施例的锂金属电极的制备方法的工艺流程图;
- [0026] 图2是本发明实施例中的锂金属本体的照片图示;
- [0027] 图3是本发明实施例中制备获得的锂金属电极的照片图示;
- [0028] 图4是本发明实施例中的锂金属本体的扫描电镜图;
- [0029] 图5是本发明实施例1制备获得的锂金属电极的扫描电镜图;
- [0030] 图6是本发明实施例2制备获得的锂金属电极的扫描电镜图;
- [0031] 图7是本发明实施例3制备获得的锂金属电极的扫描电镜图;
- [0032] 图8示出了本发明实施例的电池样品和对比例电池样品的阻抗对比图示;
- [0033] 图9示出了本发明实施例的电池样品的充放电循环的测试曲线图;
- [0034] 图10示出了对比例电池样品的充放电循环的测试曲线图。

具体实施方式

[0035] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。这些优选实施方式的示例在附图中进行了例示。附图中所示和根据附图描述的本发明的实施方式仅仅是示例性的,并且本发明并不限于这些实施方式。

[0036] 锂金属具有极高的理论比容量(3860mAh/g)以及较低的电化学势(与标准氢电极相比为-3.040V),被认为是目前高能量密度锂电池的最佳候选负极材料之一。本发明实施

例主要是针对锂金属进行表面改性,以改善目前直接使用锂金属作为负极时存在的诸如产生锂枝晶和界面不稳定等问题。

[0037] 本发明实施例中的锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层,所述保护层的材料是金属氟化物与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂与金属氟化物中的金属元素的合金。其中,所述保护层的厚度可以设置为300~500 μm 。所述金属氟化物可以是选自氟化锌、氟化铟、氟化钠、氟化锡、氟化铝和氟化钙中的一种或两种以上。

[0038] 本发明实施例提供了如上所述的锂金属电极的制备方法,如图1所示,所述制备方法包括步骤:

[0039] S10、提供锂金属本体和金属氟化物粉末。其中,所述锂金属本体和氟化物粉末均可以通过购买市售材料获得。

[0040] S20、将所述金属氟化物粉末涂覆于所述锂金属本体的表面。

[0041] S30、对涂覆有所述金属氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理,在所述锂金属本体的表面形成保护层,获得所述锂金属电极。其中,加热处理的过程中,所述氟化物粉末与所述锂金属本体发生反应形成氟化锂以及锂与所述金属氟化物中的金属元素的合金,由此形成包覆在所述锂金属本体的表面的保护层。

[0042] 具体地,所述步骤S30中,在加热台上对涂覆有所述氟化物粉末的锂金属本体进行加热处理直至锂金属本体的表面完全变黑。其中,加热的温度可以设置为50~180 $^{\circ}\text{C}$,优选为140~160 $^{\circ}\text{C}$;加热时间可以为3~7min,优选为5min。图2是本发明实施例中提供的锂金属本体的照片图示,图3是本发明实施例中制备获得的锂金属电极的照片图示。如图2所示,未包覆保护层的锂金属本体呈银色,如图3所示,本发明实施例中制备获得的锂金属电极(包覆保护层的锂金属本体)呈黑色。

[0043] 在具体的实施例方案中,可以依次重复所述步骤S20(涂覆氟化物粉末的步骤)和所述步骤S30(加热处理的步骤),确保锂金属本体表面与氟化物完全反应并在所述锂金属本体的表面形成预定厚度的保护层。优选地,步骤S20和步骤S30依次重复的次数为2~4次。

[0044] 在本发明实施例中,所述步骤S20和所述步骤S30是在氩气氛围的工作腔体中进行,具体可以是在充满氩气的手套箱中操作这两个步骤的工艺过程。

[0045] 如上所述的锂金属电极,将金属氟化物通过加热反应的方式在锂金属本体的表面形成包覆的保护层。具体地,加热反应后,金属氟化物粉末与锂金属本体发生反应形成氟化锂以及锂与所述金属氟化物中的金属元素的合金从而形成保护层,该保护层一方面可以有效地抑制锂电池中锂枝晶的形成,另一方面可以有效地防止锂金属与电解质在界面发生反应,由此不仅提升了锂电池的安全性能,也减小了锂金属的损耗并且也能够保持界面稳定,从而提高金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。所述的锂金属电极的制备方法是采用固相反应的方式,具有高选择性、工艺过程简单、易于实现的优点,适于大规模工业化生产。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例提供了一种锂金属电极,所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层,所述保护层的材料为氟化锂以及锂铟合金。具体地,所述保护层的材料是氟化铟与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂铟合金,所述保护层的厚度为500 μm 。

[0048] 本实施例中的锂金属电极的制备方法如下:

[0049] (1)、获取市售的锂金属片和氟化铟粉末。

[0050] (2)、将锂金属片放入到充满氩气的手套箱中压平,确保锂片的表面平整;然后在手套箱中用冲片设备冲压成直径为16mm的锂金属本体。其中,图4是所述锂金属本体的扫描电镜(SEM)图。

[0051] (3)、在充满氩气的手套箱中,将所述氟化铟粉末涂覆到所述锂金属本体的表面。

[0052] (4)、在充满氩气的手套箱中,将涂覆有所述氟化铟粉末的锂金属本体放置在加热台上进行加热处理,加热的温度为50℃,加热时间为7min,直至所述锂金属本体的表面完全变黑。

[0053] 本实施例中,依次重复以上步骤(3)和(4)总共2次,最终制备获得在锂金属本体的表面包覆有保护层的锂金属电极,图5是本实施例制备获得的锂金属电极的扫描电镜图。对比图5和图4可以看出,本实施例中的锂金属电极的表面包覆有保护层。

[0054] 实施例2

[0055] 本实施例提供了一种锂金属电极,所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层,所述保护层的材料为氟化锂以及锂锌合金。具体地,所述保护层的材料是氟化锌与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂锌合金,所述保护层的厚度为400μm。

[0056] 本实施例中的锂金属电极的制备方法如下:

[0057] (1)、获取市售的锂金属片和氟化锌粉末。

[0058] (2)、参照实施例1的步骤(2)制备获得锂金属本体。

[0059] (3)、在充满氩气的手套箱中,将所述氟化锌粉末涂覆到所述锂金属本体的表面。

[0060] (4)、在充满氩气的手套箱中,将涂覆有所述氟化锌粉末的锂金属本体放置在加热台上进行加热处理,加热的温度为150℃,加热时间为5min,直至所述锂金属本体的表面完全变黑。

[0061] 本实施例中,依次重复以上步骤(3)和(4)总共3次,最终制备获得在锂金属本体的表面包覆有保护层的锂金属电极,图6是本实施例制备获得的锂金属电极的扫描电镜图。对比图6和图4可以看出,本实施例中的锂金属电极的表面包覆有保护层。

[0062] 实施例3

[0063] 本实施例提供了一种锂金属电极,所述锂金属电极包括锂金属本体以及包覆所述锂金属本体的保护层,所述保护层的材料为氟化锂以及锂锡锌铝合金。具体地,所述保护层的材料是氟化锡和氟化铝与锂金属通过加热反应形成的氟化锂以及锂锡锌铝合金,所述保护层的厚度为300μm。

[0064] 本实施例中的锂金属电极的制备方法如下:

[0065] (1)、获取市售的锂金属片和氟化锡粉末以及氟化铝粉末。

[0066] (2)、参照实施例1的步骤(2)制备获得锂金属本体。

[0067] (3)、在充满氩气的手套箱中,将氟化锡和氟化铝混合粉末(按照质量比为1:1混合)涂覆到所述锂金属本体的表面。

[0068] (4)、在充满氩气的手套箱中,将涂覆有所述混合粉末的锂金属本体放置在加热台上进行加热处理,加热的温度为180℃,加热时间为3min,直至所述锂金属本体的表面完全变黑。

[0069] 本实施例中,依次重复以上步骤(3)和(4)总共2次,最终制备获得在锂金属本体的表面包覆有保护层的锂金属电极,图7是本实施例制备获得的锂金属电极的扫描电镜图。对比图7和图4可以看出,本实施例中的锂金属电极的表面包覆有保护层。

[0070] 本发明实施例将以上提供的锂金属电极作为负极组装在锂电池中,以对锂金属电极进行电化学测试,具体如下:

[0071] 具体电池结构可以采用CR2032纽扣式电池,将以上实施例1~3制备形成锂金属电极以及未包覆氟化物保护层的锂金属本体分别作为负极、采用与负极相同的电极作为正极、聚丙烯材料为隔膜,1mol/L的LiPF₆和EC:DEC:EMC(体积比为1:1:1)的混合液作为电解质,在手套箱中组装成扣式电池,总共制备获得4个电池样品进行对比测试,获得以下性能参数表(表1)。

[0072] 表1电化学性能测试参数表

[0073]	样品	整体电阻	循环寿命
	对比例样品(P1)	65 Ω	245h
	实施例 1 样品(P2)	18 Ω	600h
	实施例 2 样品(P3)	15 Ω	670h
	实施例 3 样品(P4)	20 Ω	630h

[0074] 图8示出了本发明实施例的电池样品P3和对比例电池样品P1的阻抗对比图示,从图8可以看出本发明实施例的电池样品P3相比于对比例电池样品P1具有更低的阻抗值。图9是本发明实施例的电池样品P3的充放电循环测试图,图10是对比例电池样品P1的充放电循环测试图,从图9和图10可以看出,本发明实施例的电池样品P3相比于对比例电池样品P1具有更大的循环寿命。

[0075] 结合以上表1以及图8至图10可知,本发明实施例中提供的锂金属电极,其可以明显地降低锂电池的整体阻抗,并且循环寿命也能够得到显著地提高。

[0076] 综上所述,本发明实施例提供的锂金属电极,将金属氟化物通过加热反应的方式在锂金属本体的表面形成包覆的保护层,其可以抑制锂电池中锂枝晶的形成并能够保持界面稳定,降低电池的整阻抗,由此不仅提升了锂电池的安全性能,也提高了金属锂电池的循环寿命和循环稳定性。

[0077] 以上所述仅是本申请的具体实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

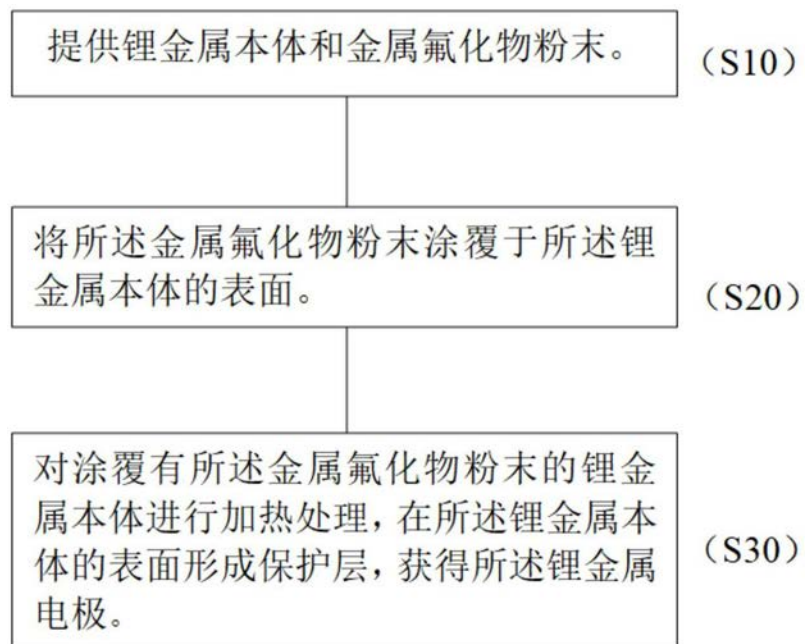


图1



图2



图3

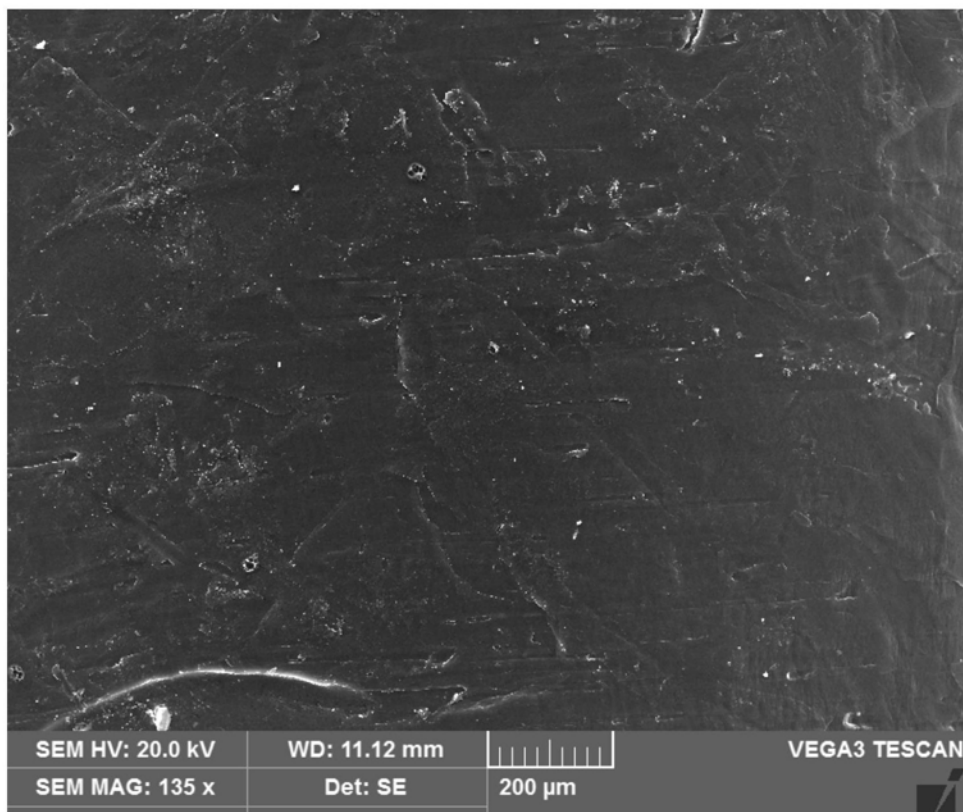


图4

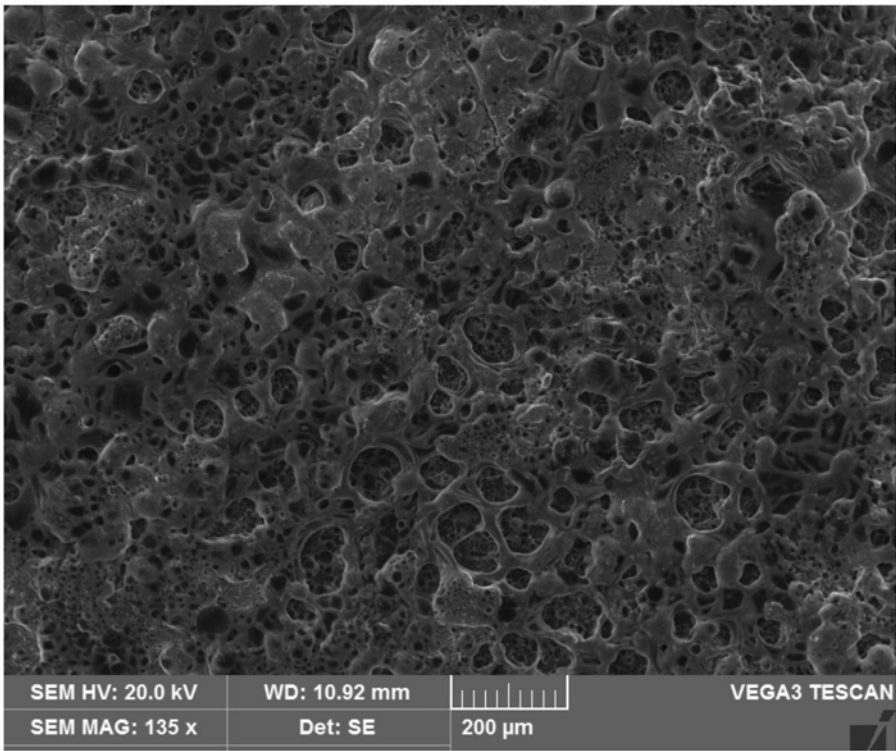


图5

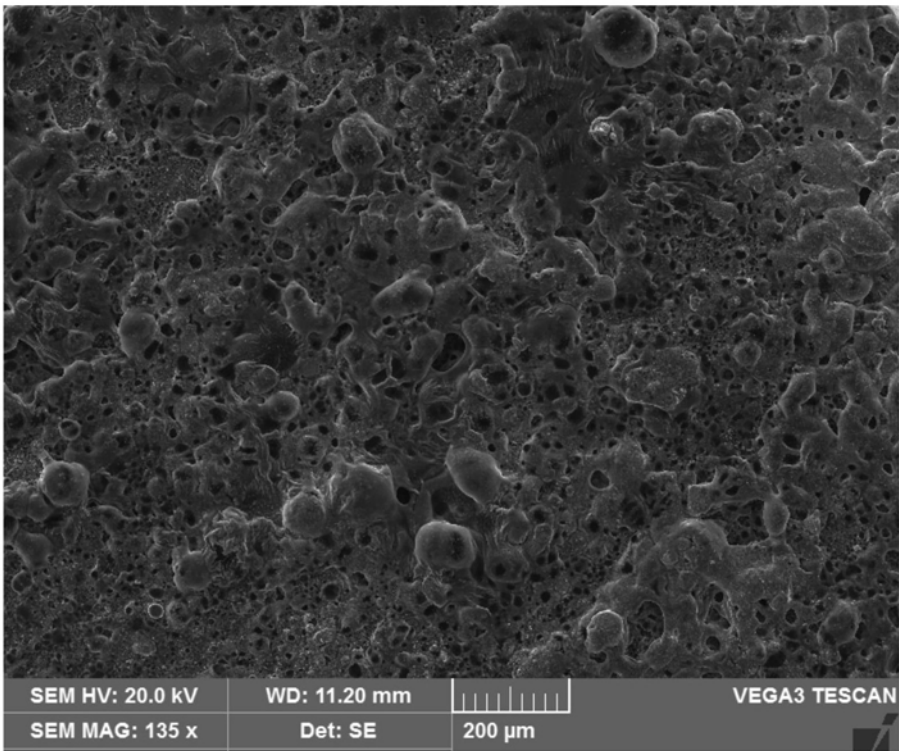


图6

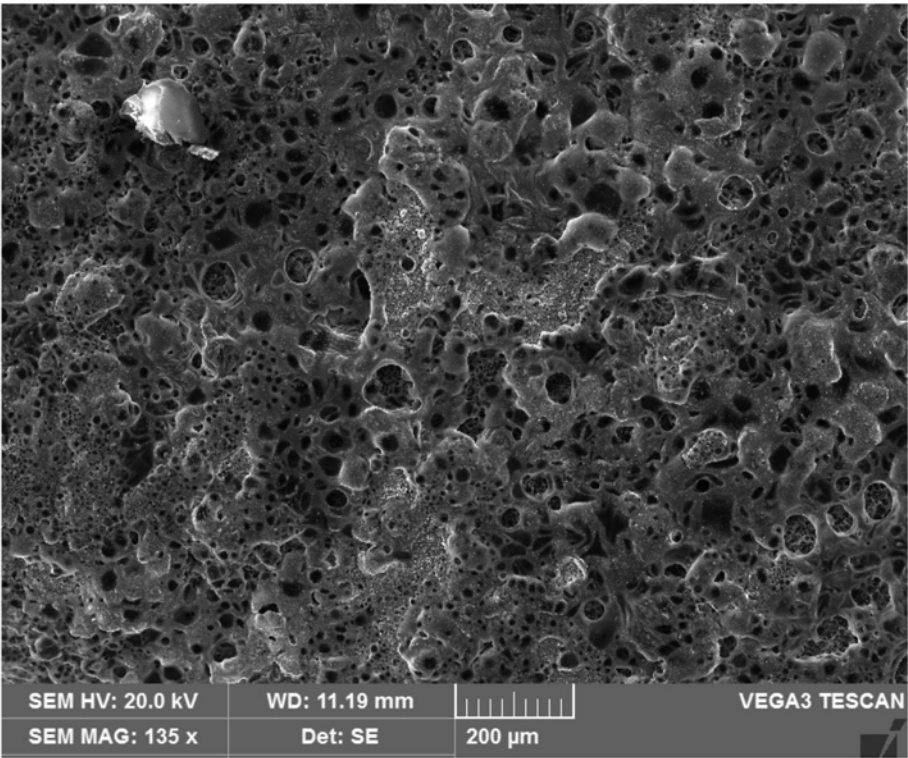


图7

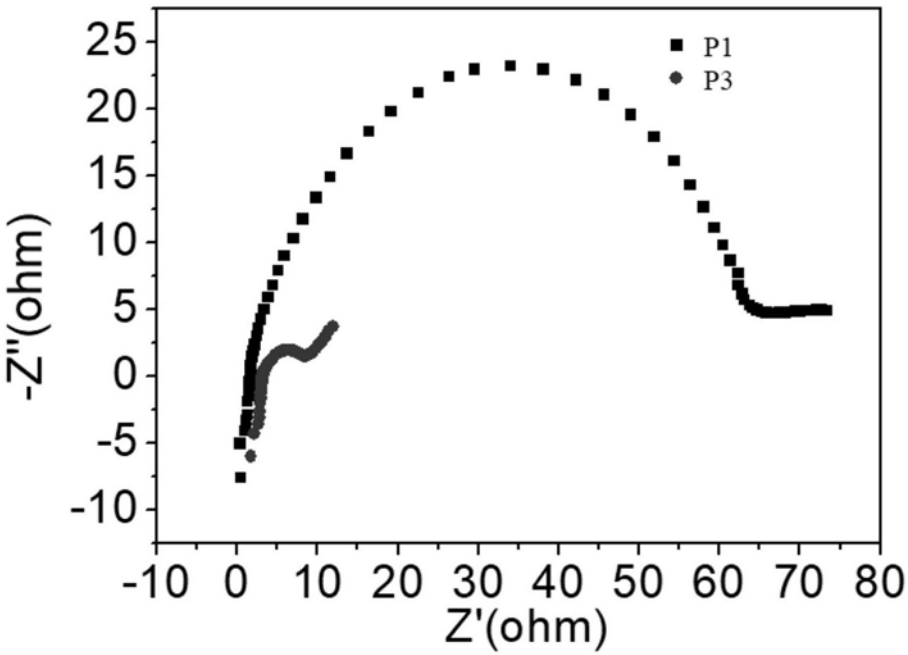


图8

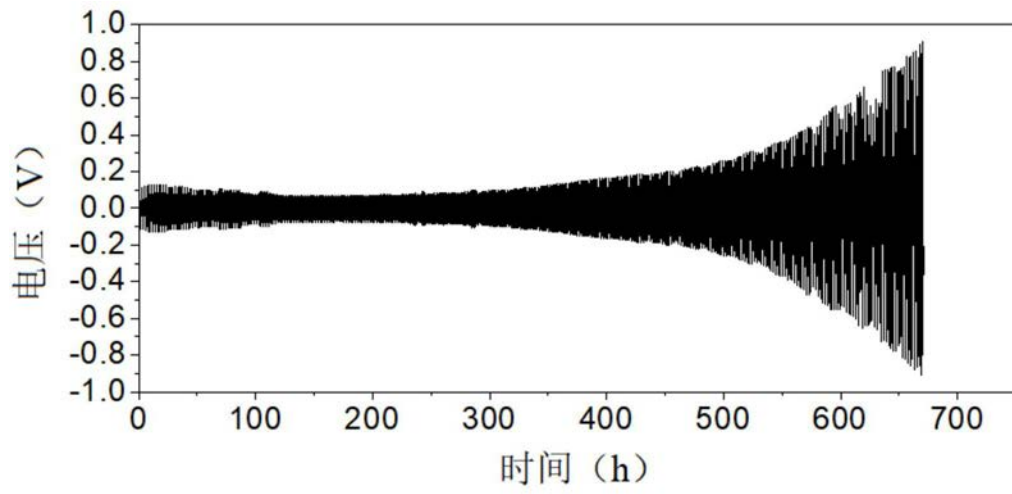


图9

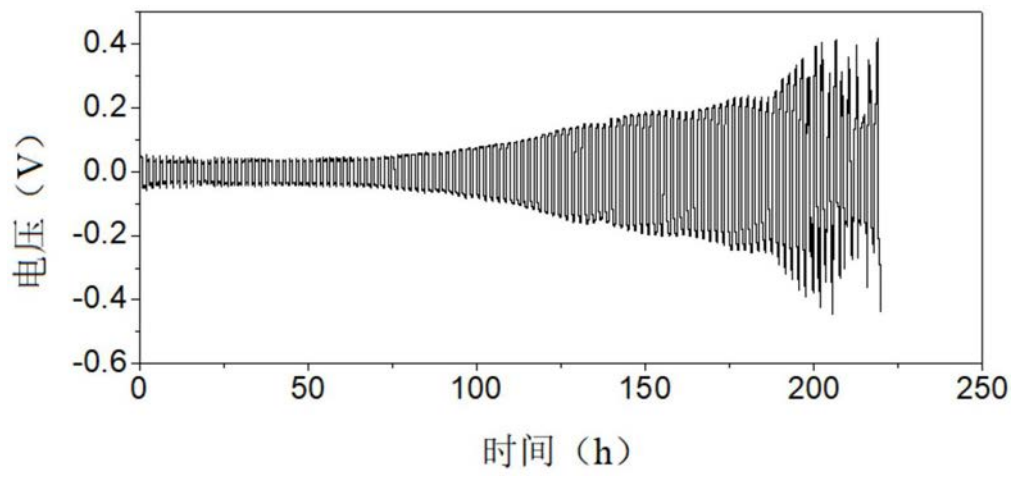


图10