



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113725411 A

(43) 申请公布日 2021.11.30

(21) 申请号 202110989016.X

(22) 申请日 2021.08.26

(71) 申请人 常州高态信息科技有限公司

地址 213000 江苏省常州市天宁区北塘河
东路17号(新一代信息科技产业园1车
间301室)

(72) 发明人 冯昂 卢孟萍 王忠华

(74) 专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限
公司 33246

代理人 田静

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种适合低温环境的正极材料和锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开一种适合低温环境的正极材料,按照质量分数包括以下物质:87%至97%磷酸铁锂;1%至8%金属氧化物;1%至3%正极导电剂;1%至3%粘结剂;本发明还公开了使用该正极材料制成的适合低温环境的锂离子电池;本发明通过向磷酸铁锂添加均匀分布的金属氧化物,改善磷酸铁锂与集流体之间的电接触,降低接触电阻,降低正极的电极极化,改善低温下的导电性;本发明所得锂离子电池有效降低低温环境下的内部阻抗,提升电池充放电效率,延长循环寿命。

1. 一种适合低温环境的正极材料,其特征在于:按照质量分数包括以下物质:

磷酸铁锂 87%至 97%;

金属氧化物 1%至 8%;

正极导电剂 1%至 3%;

粘结剂 1%至 3%。

2. 如权利要求1所述的适合低温环境的正极材料,其特征在于:所述金属氧化物为氧化锌、二氧化钛以及氧化铈中的一种或者几种。

3. 如权利要求1所述的适合低温环境的正极材料,其特征在于:正极导电剂为石墨烯、SP、碳纳米管、碳纤维中的一种或几种。

4. 如权利要求1所述的适合低温环境的正极材料,其特征在于:按照质量分数包括以下物质:

磷酸铁锂 87%;

金属氧化物 8%;

负极导电剂 3%;

粘结剂 3%。

5. 一种适合低温环境的锂离子电池,包括正极、负极、低温电解液和隔膜;其特征在于:所述正极由权利要求1至4中任一项所述的正极材料制得。

6. 如权利要求5所述的适合低温环境的锂离子电池,其特征在于:所述负极活性物质为石墨。

7. 如权利要求6所述的适合低温环境的锂离子电池,其特征在于:石墨的 D_{50} 为 $8\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ 。

8. 如权利要求5所述的适合低温环境的锂离子电池,其特征在于:

负极的制成材料按照质量分数包括以下物质:

负极主材 90%至 97%;

负极导电剂 1%至 3%;

分散剂 1%至 2%;

粘结剂 1%至 5%。

9. 如权利要求5所述的适合低温环境的锂离子电池,其特征在于:

负极的制成材料按照质量分数包括以下物质:

石墨 90%;

碳纤维 3%;

CMC 2%;

SBR 5%;

石墨 D_{50} 为 $8\mu\text{m}$ 。

一种适合低温环境的正极材料和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别是涉及一种适合低温环境的正极材料和锂离子电池及制备方法。

背景技术

[0002] 中国地域广,气候差异大,因此电动汽车在使用过程中面临着不同气候环境的严峻考验。特别是在温度方面,北方寒冷的冬季气温往往会下降到 -30°C ,而温度会对锂离子电池的性能、寿命和安全性等产生显著的影响。

[0003] LiFePO_4 结构属于正交晶系,是橄榄石结构材料,其原料丰富、价格低廉、比容量高、工作电压高、结构稳定、循环性能良好、环境友好及安全等优点,被认为动力型锂离子电池理想的正极材料。但是材料本身存在着导电性差,锂离子在电极材料中的扩散速度慢,在高、低温条件下性能不够理想的缺点。

[0004] 磷酸铁锂是一种安全性能高、循环寿命长的正极材料,但低温性能不佳,严重限制了其应用,急需通过一定手段提升低温性能。从材料层面进行改性会提升材料成本,程序较为复杂。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种适合低温环境的正极材料,本发明通过向磷酸铁锂添加均匀分布的金属氧化物,改善磷酸铁锂与集流体之间的电接触,降低接触电阻,降低正极的电极极化,改善低温下的导电性。

[0006] 为解决此技术问题,本发明的技术方案是:一种适合低温环境的正极材料,按照质量分数包括以下物质:

[0007] 磷酸铁锂 87%至 97%;

金属氧化物 1%至 8%;

[0008] 正极导电剂 1%至 3%;

粘结剂 1%至 3%。

[0009] 优选所述金属氧化物为氧化锌、二氧化钛以及氧化铈中的一种或者几种。本发明提出的氧化锌、二氧化钛以及氧化铈物质结构稳定,不与正极、电解液间发生任何的反应,可稳定存在于体系之中;氧化锌(ZnO)、二氧化钛(TiO_2)以及氧化铈(CeO_2)具有良好的机械加工性,锌、钛、铈三种金属质地柔软,其氧化物可适应锂离子电池制造中,涂覆、滚压等工艺加工,不对电极极片产生负面作用,属于理想添加物质。

[0010] 优选正极导电剂为石墨烯、SP、碳纳米管、碳纤维中的一种或几种。本发明正极使用的粘结剂为聚乙烯醇(PVA),聚四氟乙烯(PTFE),聚偏氟乙烯(PVDF)等可提升极片粘结力物质的一种或几种,其中,优选PVDF,PVDF玻璃化转变温度为 -42°C ,适用于低温体系。

[0011] 优选按照质量分数包括以下物质：

磷酸铁锂 87%；

金属氧化物 8%；

[0012]

负极导电剂 3%；

粘结剂 3%。

[0013] 本发明中上述组分及用量的正极材料搭配低温性能较好的小颗粒石墨做为负极主材，石墨粒径D₅₀在8 μ m至12 μ m，石墨脱嵌锂离子的路径短，位阻小，适用于低温体系，且正极添加金属氧化物后，其动力学性能增强，电子脱嵌速度随之增加，需要搭配脱嵌锂速度较快的负极小颗粒，以达到体系正负极间脱嵌速度平衡，有效保证本发明所提出正极材料的低温性能。

[0014] 本发明的目的在于提供一种适合低温环境的锂离子电池，本发明有效降低低温环境下的内部阻抗，提升电池充放电效率，延长循环寿命。

[0015] 为解决此技术问题，本发明的技术方案是：一种适合低温环境的锂离子电池，包括正极、负极、低温电解液和隔膜；所述正极由本发明的正极材料制得。

[0016] 优选所述负极活性物质为石墨。石墨具有良好的低温性能，利于保证电池的低温性能。

[0017] 优选石墨的D₅₀为8 μ m至12 μ m。本发明中石墨脱嵌锂离子的路径短，位阻小，适用于低温体系，且正极添加金属氧化物后，其动力学性能增强，电子脱嵌速度随之增加，需要搭配脱嵌锂速度较快的负极小颗粒，以达到体系正负极间脱嵌速度平衡。

[0018] 优选负极的制成材料按照质量分数包括以下物质：

负极主材 90%至 97%；

负极导电剂 1%至 3%；

[0019]

分散剂 1%至 2%；

粘结剂 1%至 5%。

[0020] 本发明中粘结剂为丁苯橡胶(SBR)，聚丙烯酸(PAA)等可提升极片粘结力物质的一种或几种，其中，优选SBR与石墨体系适配度高，应用广泛，材料性质稳定。

[0021] 本发明中，负极导电剂与正极导电剂一样，选用石墨烯、SP、碳纳米管、碳纤维中的一种或几种；

[0022] 其中，粘结剂为丁苯橡胶(SBR)，聚丙烯酸(PAA)等可提升极片粘结力物质的一种或几种，其中，优选SBR与石墨体系适配度高，应用广泛，材料性质稳定；

[0023] 其中，分散剂选用羧甲基纤维素钠(CMC)

[0024] 其中，电解液为常规低温电解液；

[0025] 其中，隔离膜选用低温性能比较好的双面涂覆陶瓷的聚乙烯隔离膜；

[0026] 优选负极的制成材料按照质量分数包括以下物质：

石墨 90%；

碳纤维 3%；

[0027]

CMC 2%；

SBR 5%；

[0028] 石墨 D_{50} 为 $8\mu\text{m}$ 。

[0029] 通过采用上述技术方案，本发明的有益效果是：

[0030] 本发明将金属氧化物分散到磷酸铁锂材料之中，金属氧化物粒径是纳米级，磷酸铁锂为微米级，金属氧化物分散在磷酸铁锂缝隙中，低温下，电子在材料之间原本借助电解液传导，但低温电解液导电能力有限，本发明依靠缝隙中的金属氧化物传导，金属物质的导电性不受温度影响，可有效改善低温性能；因此金属氧化物的加入一方面有效改善磷酸铁锂与集流体间的电接触，降低接触电阻；另一方面，金属氧化物分散于磷酸铁锂材料之间，增加电荷转移，有效改善了材料间的接触电阻，从而整体降低了正极的电极极化，增加其低温下的导电性；

[0031] 本发明提出的低温锂离子电池，在正极体系中加入金属氧化物，改善磷酸铁锂与集流体间的电接触以及材料间的电接触，降低接触电阻，提升正极在低温下的导电性；搭配小颗粒石墨，平衡正负极间的离子脱嵌速率，延长电池低温下循环寿命；

[0032] 本发明正极在磷酸铁锂中掺杂可以提升材料低温导电性的金属氧化物，还在一定程度上提升正极在低温下脱嵌锂离子的能力，同时，搭配小颗粒石墨负极，整体提升正负极在低温下的导电性能，宏观表现为提升低温下放电速度，延长低温循环寿命；

[0033] 本发明从体系角度出发，比较材料改性，本发明工艺简单，易实现，且改善效果较为显著。

[0034] 从而实现本发明的上述目的。

附图说明

[0035] 图1是本发明实施例1至实施例4以及对比例所得的锂离子电池在 -20°C 的循环曲线(0.5C/0.5C)。

具体实施方式

[0036] 为了进一步解释本发明的技术方案，下面通过具体实施例来对本发明进行详细阐述。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例公开一种适合低温环境的正极材料和锂离子电池，该锂离子电池的正极和负极组成分别如下：

[0039] 正极(质量分数)：97%磷酸铁锂，1%氧化锌，1%石墨烯，1%PVA；

[0040] 负极(质量分数)：97%石墨，1%石墨烯，1%CMC、1%SBR；

[0041] 石墨D50为12 μm 。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例公开一种适合低温环境的正极材料和锂离子电池,该锂离子电池的正极和负极组成分别如下:

[0044] 正极(质量分数):95%磷酸铁锂,3%氧化锌,1%SP,1%PVA;

[0045] 负极(质量分数):97%石墨,1%SP,1%CMC,1%SB;

[0046] 石墨D50为8 μm 。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例公开一种适合低温环境的正极材料和锂离子电池,该锂离子电池的正极和负极组成分别如下:

[0049] 正极(质量分数):91%磷酸铁锂,5%二氧化钛,碳2%纳米管,2%PTFE;

[0050] 负极(质量分数):93.5%石墨,2%碳纳米管,1.5%CMC,3%PAA;

[0051] 石墨D50为10 μm 。

[0052] 实施例4

[0053] 本实施例公开一种适合低温环境的正极材料和锂离子电池,该锂离子电池的正极和负极组成分别如下:

[0054] 正极(质量分数):87%磷酸铁锂,8%氧化铈,3%碳纤维,3%PVDF;

[0055] 负极(质量分数):90%石墨,3%碳纤维,2%CMC,5%SBR;

[0056] 石墨D50为8 μm 。

[0057] 对比例

[0058] 本例中锂离子电池正极和负极组成分别如下:

[0059] 正极(质量分数):97%磷酸铁锂,1.5%石墨烯,1.5%PVDF;

[0060] 负极(质量分数):97%石墨,1%SP,1%CMC,1%SBR。

[0061] 将实施例1至4以及对比例的原料制备成锂离子电池,制造工艺如下:

[0062] 正极或负极电极经过搅拌主材、涂布、冷压、分条,制片得到极片;

[0063] 将正负极极片与隔膜一起经过叠片或卷绕工艺制成裸电芯,再经过封装、注液、静置、化成后,得到被激活的成品电池;

[0064] 其中,电解液为常规低温电解液;

[0065] 其中,隔离膜选用低温性能比较好的双面涂覆陶瓷的聚乙烯隔离膜。

[0066] 利用电化学工作站,对实施例1至4以及对比例的电池正极片进行导电率测试,结果详见表1所示。

组别	电导率(S/cm)
对比例	5.1×10^{-9}
实施例1	3.1×10^{-8}
实施例2	7.4×10^{-8}
实施例3	8.6×10^{-8}
实施例4	9.3×10^{-8}

[0068] 结合表1可知,向磷酸铁锂中添加金属氧化物后,正极导电率提升一个数量级,随着金属氧化物的增加,其导电率随之提升,由此可证明,正极体系中加入金属氧化物,改善

磷酸铁锂与集流体间的电接触以及材料间的电接触,降低接触电阻,故而正极电导率增加。

[0069] 测试实施例1至4以及对比例制得的锂离子电池循环性能,循环条件是:环境温度-20℃,0.5C/0.5C循环测试,所得循环曲线如图1所示。从循环曲线可知,本发明提出方案比较常规的磷酸铁锂体系在低温循环方面有很大的改善。对比例所得锂离子电池在-20℃循环200周后,容量仅剩87%;实施例1至实施例4的锂离子电池在同等条件下循环200周,容量剩余量在92%以上,且循环趋势平缓,证明本发明提出的方案有效降低了内部阻抗,提升电池充放电效率,延长循环寿命。

[0070] 比较实施例1与实施例2可知,同等条件下,增加金属氧化物的用量,可提升体系循环寿命;增加金属氧化物的用量同时,负极同条件降低粒径,体系正负极达到脱嵌效率平衡,此搭配得到的体系如实施例4,整体性能改善最明显,循环效果最优。

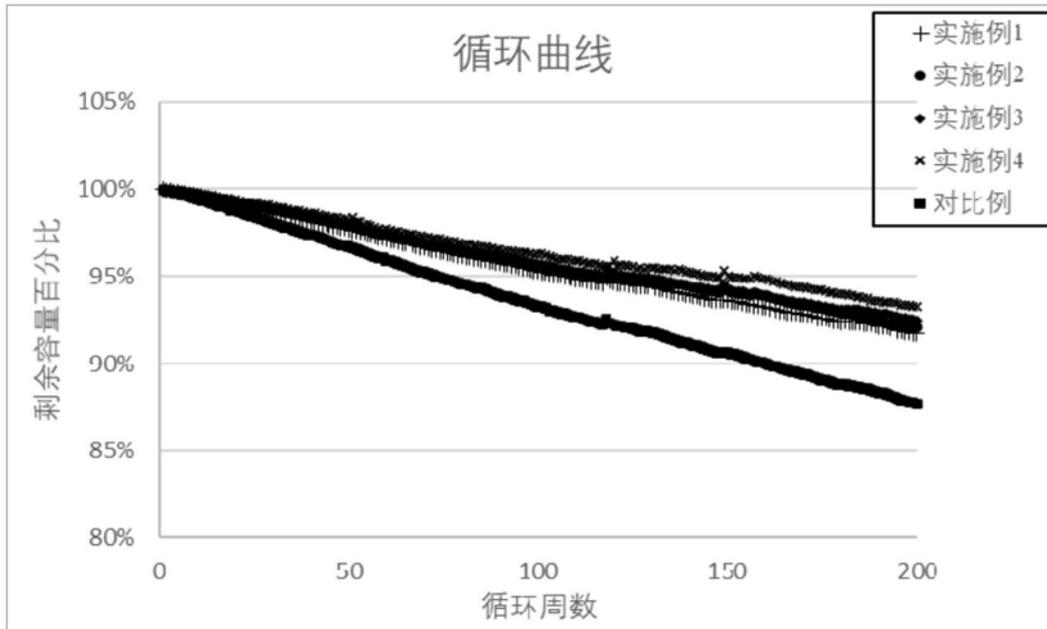


图1