



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116705987 B

(45) 授权公告日 2024.01.26

(21) 申请号 202310973622.1

(22) 申请日 2023.08.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116705987 A

(43) 申请公布日 2023.09.05

(73) 专利权人 深圳市德兰明海新能源股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区西丽街道新围社区同沙路168号凯达尔集团中心大厦1号楼十九层

(72) 发明人 尹相柱 雷健华 秦赓 马辉
易敏

(74) 专利代理机构 深圳市六加知识产权代理有限公司 44372

专利代理师 曲卫涛

(51) Int. Cl.

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 112018428 A, 2020.12.01

WO 2021023974 A1, 2021.02.11

CN 113270585 A, 2021.08.17

CN 106684320 A, 2017.05.17

CN 210074073 U, 2020.02.14

JP 2021077531 A, 2021.05.20

JP H0888022 A, 1996.04.02

US 5641591 A, 1997.06.24

审查员 贾小丽

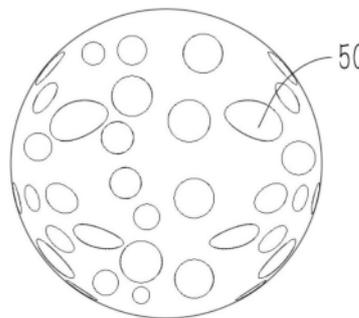
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

负极片、电化学装置及其制备方法

(57) 摘要

本发明实施例涉及二次电池技术领域,特别是涉及一种负极片、电化学装置及其制备方法,负极片包括负极集流体;活性涂层,设置于所述负极集流体,所述活性涂层包括活性材料、粘结剂、导电剂和半导体材料,所述半导体材料设置有若干孔洞。通过上述方式,设置有孔洞的半导体材料在低温环境下内阻较大,可削弱负极片导电性,从而延缓电子在负极片迁移,进而可有利于等待锂离子迁移到负极,降低负极片表面电子密度过大而导致负极电位过负而产生析锂的现象。



1. 一种制备电化学装置的方法,其特征在于,所述电化学装置包括负极片、隔膜和正极片,所述负极片、隔膜和所述正极片依次叠置,所述负极片包括负极集流体和活性涂层,所述活性涂层设置于所述负极集流体,所述活性涂层包括活性材料、粘结剂、导电剂和半导体材料,所述半导体材料设置有若干孔洞,所述半导体材料的粒径 D_{50} 为100纳米,以及所述半导体材料包括 Bi_2S_3 或 ZrO_2 中的至少一种,其中,所述负极片和所述正极片的极性相反,所述孔洞的内径是1纳米或5纳米;

所述负极片的制备:所述活性材料、所述粘结剂、所述导电剂和所述半导体材料按质量比90.0%~98.5%:1.0%~5.0%:0%~5.0%:0.5%~9.0%加入去离子水中混合均匀制成负极浆料,所述负极浆料涂布于所述负极集流体,经过压实、分条、焊接负极耳制成负极片,其中,压实密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$;

所述隔膜的制备:选用多孔聚乙烯薄膜作为隔膜;

所述正极片制备:将正极活性材料、正极粘接剂、正极导电剂按质量比95.0%~98.2%:1.0%~5.0%:0.3%~5.0%加入氮甲基吡咯烷酮中混合均匀制成正极浆料,所述正极浆料涂布于正极集流体,并且压实,焊接正极耳,然后分条,其中,涂布单面面密度 $150.0\text{g}/\text{m}^2$,压实密度为 $4.20\text{g}/\text{cm}^3$;

将钴酸锂、导电碳黑、聚偏氟乙烯按质量比95.0%~98.2%:1.0%~5.0%:0.3%~5.0%加入氮甲基吡咯烷酮中混合均匀制成正极浆料;

所述电化学装置的组装:按照所述正极片、所述隔膜和所述负极片的依次叠置并卷绕形成电芯,注入电解液,经封装、化成、分容形成所述电化学装置,其中,所述电化学装置在 45°C 环境下,1.5C恒流恒压充电至4.48V,0.05C电流截至,搁置10min,0.5C放电至3.0V;循环400次不析锂,并且容量保持率达到86.8%以上。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,

所述活性材料包括石墨、硬碳、软碳、氧化硅、硅或氧化亚硅中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,

所述粘结剂包括羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚偏二氟乙烯、丙烯腈多元共聚物、聚丙烯酸、聚乙烯醇中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,

所述导电剂包括碳纳米管、石墨烯、碳纤维、乙炔黑、科琴黑中的至少一种。

负极片、电化学装置及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明实施例涉及二次电池技术领域,特别是涉及一种负极片、电化学装置及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂电池是由锂离子在正负极之间的电荷传输来存储和释放电能,被广泛用于移动设备、电动车辆和储能系统等领域。锂电池包括壳体、收容于壳体的正极片和负极片、位于隔膜正极片和负极片之间的隔膜和电解液,电解液设置于壳体内,正极片和负极片浸润在电解液中,并且电解液为正极片和负极片的化学反应提供环境。

[0003] 然而,在实现本发明实施例的过程中,发明人发现:在低温环境(10℃~40℃)充电过程中,由于温度低导致电解液的粘度不断增加,锂离子从正极迁移到负极阻碍增大,未能与负极表面的电子及时发生反应,负极表面电位过负,锂离子在负极片表面析出,以及锂电池极化程度严重,而正负极极化容易导致二次电池容量衰减,且存在安全隐患。

发明内容

[0004] 本发明实施例提供一种负极片、电化学装置及其制备方法,能够降低在低温环境负极片出现析锂的现象。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的一个技术方案是:提供一种负极片,包括负极集流体;活性涂层,设置于所述负极集流体,所述活性涂层包括活性材料、粘结剂、导电剂和半导体材料,所述半导体材料设置若干孔洞。

[0006] 可选地,所述活性涂层满足以下条件中至少一个:(1)所述活性材料的质量百分含量为90.0%~98.5%;(2)所述粘结剂的质量百分含量为1.0%~5.0%;(3)所述导电剂的质量百分含量为0%~5.0%;(4)所述半导体材料的质量百分含量为0.5%~9.0%。

[0007] 可选地,所述活性材料包括石墨、硬碳、软碳、氧化硅、硅或氧化亚硅中的至少一种。

[0008] 可选地,所述粘结剂包括羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚偏二氟乙烯、丙烯腈多元共聚物、聚丙烯酸、聚乙烯醇中的至少一种。

[0009] 可选地,所述导电剂包括导电炭黑、碳纳米管、石墨烯、碳纤维、乙炔黑、科琴黑中的至少一种。

[0010] 可选地,所述半导体材料包括 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2S_3 、 As_2Te_3 、 ZrO_2 、 CuO 、 ZnO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 中的至少一种。

[0011] 可选地,所述半导体材料的粒径 D_{50} 为10纳米~3000纳米。

[0012] 为解决上述技术问题,本发明采用的一个技术方案是:提供另一种电化学装置,包括负极片、隔膜和正极片,所述负极片、所述隔膜和所述正极片依次叠置,其中,所述负极片和所述正极片的极性相反,并且所述负极片为上述的负极片。为解决上述技术问题,本发明采用的再一个技术方案是:提供一种制造负极片的方法,包括:提供活性材料、粘结剂、导电

剂和半导体材料;将所述活性材料、粘结剂、导电剂和半导体材料置入容器内;向所述容器加入去离子水内,进行搅拌均匀,得到浆料;提供负极集流体;将所述浆料涂覆于所述负极集流体;将所述浆料固处形成活性涂层,得到所述负极片。

[0013] 本申请实施例的有益效果是:负极片包括负极集流体和设置于负极集流体的活性涂层,活性涂层包括设置有多个孔洞的半导体材料,设置有多个孔洞的半导体材料在低温环境下内阻会增大,削弱负极片导电性,有效地延缓电子由负极集流体向活性涂层表面迁移,有利于等待锂离子从正极片迁移到负极片,降低由负极片的表面电子密度过大而导致负极电位过负而出现析锂的风险,增加电池的使用寿命。

附图说明

[0014] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据附图获得其他的附图。

[0015] 图1是本发明实施例提供的负极片的结构示意图;

[0016] 图2是本发明实施例提供的负极片的半导体材料的结构示意图;

[0017] 图3是本发明实施例提供的电化学装置的电芯的卷绕结构示意图;

[0018] 图4是本发明实施例提供的电化学装置的结构示意图;

[0019] 图5是本发明实施例提供的电化学装置的电芯的叠置示意图。

[0020] 附图标记:

[0021] 100、电化学装置;20、正极耳;30、负极耳;11、正极片;12、隔膜;13、负极片;14、壳体;50、孔洞;131、负极集流体;132、活性涂层。

具体实施方式

[0022] 在本文中使用时,除非另有说明,“一种”、“这种”、“至少一种”和“一种或多种”以及不使用数量词的情形可互换使用。除本文中另有说明外,本文中单数形式的使用还意在包括复数形式。

[0023] 在本文的描述中,需要说明的是,除非另有说明,“以上”、“以下”不包含本数,“一种或多种”中“多种”的含义是两种或两种以上。

[0024] 在组合物被描述为包括或包含特定组分的情况下,预计该组合物中并不排除本申请未涉及的可选组分,并且预计该组合物可由所涉及的组分构成或组成,或者在方法被描述为包括或包含特定工艺步骤的情况下,预计该方法中并不排除本申请未涉及的可选工艺步骤,并且预计该方法可由所涉及的工艺步骤构成或组成。

[0025] 为了简便,本文仅明确地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,尽管未明确记载,但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而,每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0026] 请参阅图1, 负极片13包括负极集流体131和活性涂层132, 活性涂层132设置于所述负极集流体131, 所述活性涂层132包括活性材料、粘结剂、导电剂和半导体材料, 所述半导体材料设置有若干孔洞50。半导体材料设置的多个孔洞50在低温环境(10℃~40℃)下会增大半导体材料内阻, 削弱负极片导电性, 有效地延缓电子由负极集流体131向活性涂层132表面迁移, 有利于等待锂离子从正极片迁移到负极片, 降低由负极片的表面电子密度过大而导致负极电位过负而出现析锂的风险, 增加电池的使用寿命。

[0027] 其中, 孔洞50的内径为纳米级, 例如: 孔洞50的内径为5纳米、1纳米等等。当孔洞50的内径的大小也可以根据半导体材料的大小不同, 所需要内阻不同, 调整为不同级别, 例如: 调整为1微米等。

[0028] 而若干孔洞50均匀分布于半导体材料上, 而半导体材料可以均匀分布于活性涂层132, 以使活性涂层132各个区域的内阻变化具有一致性。而孔洞50的形状可以为圆柱形、倒三角形、或者其它不规则形状。

[0029] 在一些实施例中, 活性材料的质量百分含量90.0%~98.5%, 粘结剂的质量百分含量1.0%~5.0%, 导电剂的质量百分含量0%~5.0%, 半导体材料的质量百分含量0.5%~9.0%, 活性材料的成份按上述配比, 不仅导电性好, 并且稳定性也高, 从而使得负极片的性能良好。优选的, 半导体材料的质量百分含量1.0%~2.5%, 半导体材料的质量百分含量在此范围内效果更好。

[0030] 在一些实施例中, 活性材料包含石墨、硬碳、软碳、氧化硅、硅和氧化亚硅的一种或多种组合组成的组中的至少任一种。其中, 石墨、硬碳、软碳、氧化硅、硅或氧化亚硅具有导电性能良好, 从而选用石墨、硬碳、软碳、氧化硅、硅或氧化亚硅作为活性材料的材料, 保障活性材料的导电性能。

[0031] 在一些实施例中, 粘结剂包括羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚偏二氟乙烯、丙烯腈多元共聚物、聚丙烯酸、聚乙烯醇、其中的氢被Li、Na或Ca等置换的材料以及其组合组成的组中的至少任一种。羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚偏二氟乙烯、丙烯腈多元共聚物、聚丙烯酸、聚乙烯醇的粘度高, 选用羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚偏二氟乙烯、丙烯腈多元共聚物、聚丙烯酸、聚乙烯醇作为粘结剂, 可以提升粘结剂的粘性, 可以把活性材料、导电剂和半导体材料结合得更牢固。

[0032] 在一些实施例中, 导电剂包含导电炭黑、碳纳米管、石墨烯、碳纤维、乙炔黑、科琴黑的一种或多种组合组成的组中的至少任一种。

[0033] 在一些实施例中, 半导体材料包括 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2S_3 、 As_2Te_3 、 ZrO_2 、 CuO 、 ZnO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 的一种或多种组合组成的组中的至少一种。优选的, 上述的半导体材料 ZrO_2 、 Sc_2O_3 、 Bi_2Te_3 中的一种或多种组合组成的组中的至少一种。在低温环境下, Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2S_3 、 As_2Te_3 、 ZrO_2 、 CuO 、 ZnO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 作为半导体材料, 半导体材料的电子电导率差、导热性差, 可以理解为当半导体材料置于低温环境下时, 半导体材料不会随温度的变化而电导率有大幅度的增加或者减弱。

[0034] 在一些实施例中, 半导体材料的粒径 D_{50} 为10纳米~3000纳米。当粒径小于10纳米时, 半导体材料在分散过程中存在团聚, 增加浆料分散难度, 当半导体材料的粒径大于3000纳米时, 负极片13压实密度降低, 无法达到实际需求。优选的, 上述的半导体材料 D_{50} 为20纳米~200纳米。

[0035] 在本发明实施例中,负极片包括负极集流体131和设置于负极集流体131的活性涂层132,活性涂层132包括设置有多个孔洞50的半导体材料,设置有多个孔洞50的半导体材料在低温环境下内阻会增大,削弱负极片导电性,有效地延缓电子由负极集流体131向活性涂层132表面迁移,有利于等待锂离子从正极片迁移到负极片,降低由负极片的表面电子密度过大而导致负极电位过负而出现析锂的风险,增加电池的使用寿命。具体地,部分的电解液保持于半导体材料的孔洞50内,使得锂离子自固相颗粒中心经固相传导后即可通过液相传导至负极,加快了锂离子的从正极迁移到负极。

[0036] 本发明实施例提供一种电化学装置100,如图3和图4所示,电化学装置100包括壳体14、电解液、负极片13、隔膜12和正极片11。隔膜12位于负极片13和正极片11之间。负极片13、隔膜12和正极片11卷绕形成卷绕电芯。当然,在一些实施例中,负极片13、隔膜12和正极片11的数量均为多个,即多个负极片13和多个正极片11交错叠置,任意相邻的负极片13和正极片11之间均有隔膜12,从而形成叠置电芯,如图5所示。

[0037] 正极片11包括正极集流体和正极涂层,正极涂层设置于正极集流体,正极涂层包括正极活性材料、正极粘接剂和正极导电剂。

[0038] 正极活性材料包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐中的至少一种,例如: LiCoO_2 (钴酸锂)、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 。

[0039] 正极粘结剂包括丁苯橡胶、水性丙烯酸树脂、羧甲基纤维素、聚偏二氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氧化乙烯、聚乙烯醇、氢化丁腈、聚四氟乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇及聚乙烯醇缩丁醛中的至少一种。

[0040] 正极导电剂包括石墨、超导碳、乙炔黑、导电炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[0041] 在一些实施例中,正极活性材料的质量百分比95.0%~98.2%,正极粘接剂的质量百分比1.0%~5.0%,正极导电剂0.3%~5.0%,按照上述的配比,不仅导电性良好,并且稳定性也高,从而使得正极片的性能良好。

[0042] 隔离膜可包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺或芳纶中的至少一种。尤其是聚乙烯,其可以通过关断效应提高电化学装置的安全性。

[0043] 叠置形成的叠置电芯或者卷绕形成的卷绕电芯设置于壳体14,电解液注入壳体14内,叠置电芯或者卷绕电芯浸泡于电解液,电解液对叠置电芯或者卷绕电芯进行化成。

[0044] 为了方便电化学装置100与外界进行电连接,电化学装置100还包括正极耳和负极耳,正极耳的一端与正极片连接,正极耳的另一端穿过壳体14伸出于壳体14外,负极耳的一端与负极片连接,负极耳的另一端穿过壳体14伸出于壳体14外。正极耳的另一端和负极耳的另一端用于与外界的电子设备电连接。

[0045] 需要说明的是:电化学装置100的负极片13的结构和功能与上述实施例的负极的结构和功能均相同,对于负极片13的具体结构和功能,此处不再一一赘述。

[0046] 而为了让读者更好理解本发明的负极片13所带来的效果,本申请的发明人特别进行实验对比如下:

[0047] 对比例:

[0048] 1) 正极片制备:将钴酸锂、导电碳黑、聚偏氟乙烯按质量比97.5%:1.4%:1.1%加入

氮甲基吡咯烷酮(纳米P)中混合均匀制成正极浆料,正极浆料涂布于正极集流体,焊接正极耳,只进行单层涂布,涂布单面面密度 $150.0\text{g}/\text{m}^2$,压实密度为 $4.20\text{g}/\text{cm}^3$,然后分条。

[0049] 2) 隔膜的制备:选用多孔聚乙烯薄膜作为隔膜。

[0050] 3) 负极片制备:石墨、导电碳黑、羧甲基纤维素、丁苯橡胶按质量比 $97.6\%:0.5\%:0.9\%:1.0\%$ 加入去离子水中混合均匀制成负极浆料,负极浆料涂布于负极集流体131,通过涂布、分条、焊接负极耳制成负极片。其中,压实密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0051] 4) 电化学装置的组装:按照正极片、隔膜和负极片的对照方式进行卷绕或者叠片,注入碳酸酯基电解液(溶质为 $1\text{mol}/\text{L LiPF}_6$),经封装、化成、分容等完成电化学装置制备工序。

[0052] 实施例1:

[0053] 1) 正极片11制备:

[0054] 将钴酸锂、导电碳黑、聚偏氟乙烯按质量比 $97.5\%:1.4\%:1.1\%$ 加入氮甲基吡咯烷酮(纳米P)中混合均匀制成正极浆料,正极浆料涂布于正极集流体,焊接正极耳20,只进行单层涂布,涂布单面面密度 $150.0\text{g}/\text{m}^2$,压实密度为 $4.20\text{g}/\text{cm}^3$,再进行分条。

[0055] 2) 隔膜的制备:选用多孔聚乙烯薄膜作为隔膜。

[0056] 3) 负极片13制备:

[0057] 将石墨、羧甲基纤维素、丁苯橡胶、粒径为100纳米的 ZrO_2 按质量比 $97.6\%:0.6\%:0.6\%:1.2\%$ 加入去离子水中混合均匀制成负极浆料,负极浆料涂布于负极集流体131,经过压实、分条、焊接负极耳30制成负极片13。其中,压实密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0058] 3) 电化学装置的组装:按照正极片11、隔膜12和负极片13的对照方式进行卷绕或者叠片,注入碳酸酯基电解液(溶质为 $1\text{mol}/\text{L LiPF}_6$),经封装、化成、分容等完成电化学装置制备工序。

[0059] 实施例2:

[0060] 与实施例1不同的是,制备负极片13:将石墨材料、羧甲基纤维素、丁苯橡胶、粒径为100纳米的 ScO_2 按质量比 $97.6\%:0.6\%:0.6\%:1.2\%$ 加入去离子水中混合均匀制成负极浆料,然后经涂布、压实、分条、焊接负极耳30制成负极片13。其中,压实密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0061] 实施例3:

[0062] 与实施例1不同的是,制备负极片13:将石墨材料、羧甲基纤维素、丁苯橡胶、粒径为100纳米的 Bi_2S_3 按质量比 $97.6\%:0.6\%:0.6\%:1.2\%$ 加入去离子水中混合均匀制成负极浆料,然后经涂布、压实、分条、焊接负极耳30制成负极片13。其中,压实密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0063] 析锂测试:

[0064] 1) 0°C 循环:(0 ± 1) $^\circ\text{C}$ 环境内,0.8C恒流恒压充电至4.48V,0.05C电流截至,搁置10min,0.5C放电至3.0V;循环200次。

[0065] 2) 45°C 循环:(45 ± 1) $^\circ\text{C}$ 环境内,1.5C恒流恒压充电至4.48V,0.05C电流截至,搁置10min,0.5C放电至3.0V;循环400次。

[0066] 对比例与实施例1至3的具体参数如下表1:

案例	ED (wh/L)	净液系 数 (g/Ah)	0°C 负极片 是否析锂	45°C 容量 保持率 (400T)
[0067] 对比例	750	1.37	是	86.4%
实施例1	750	1.41	否	87.2%
实施例2	750	1.42	否	87.1%
实施例3	750	1.42	否	86.8%

[0068] 由表1的结果可知：

[0069] 实施例1~3的电化学装置在45°C 400T容量保持率略有提升，能量密度降低，说明本申请的电化学装置在低温下性能保持明显且不影响高温放电能力，且不会影响电化学装置的能量密度。

[0070] 综上所述，本申请的负极片在对抗低温环境所触发的析理现象的效果非常显著。

[0071] 在本发明实施例中，通过在电化学装置的负极片的活性涂层132的半导体材料设置孔洞50，可以增大负极片在低温环境下的内阻，削弱负极片导电性，有效地延缓电子由负极集流体131向活性涂层132表面迁移，有利于等待锂离子从正极片迁移到负极片，降低由负极片的表面电子密度过大而导致负极电位过负而出现析锂的风险，增加电化学装置的使用寿命。

[0072] 需要说明的是，本发明的说明书及其附图中给出了本发明的较佳的实施例，但是，本发明可以通过许多不同的形式来实现，并不限于本说明书所描述的实施例，这些实施例不作为对本发明内容的额外限制，提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。并且，上述各技术特征继续相互组合，形成未在上面列举的各种实施例，均视为本发明说明书记载的范围；进一步地，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

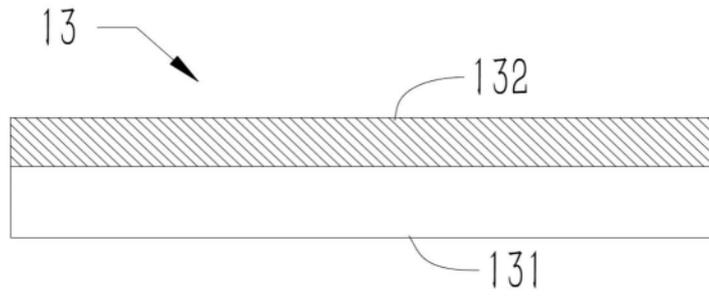


图1

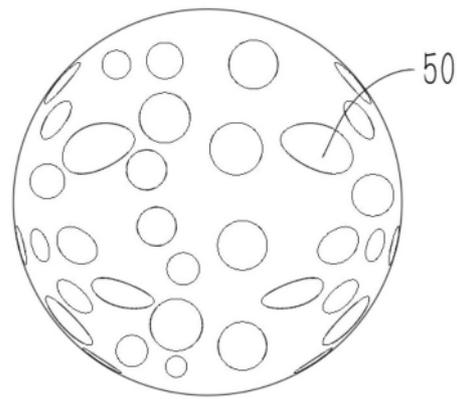


图2

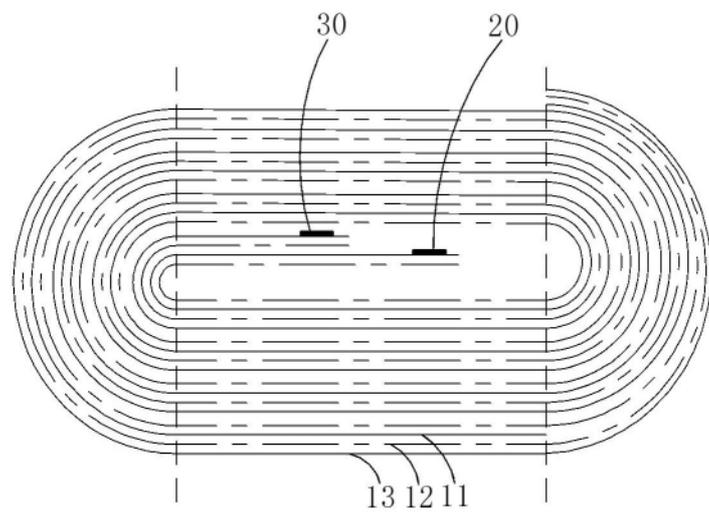


图3

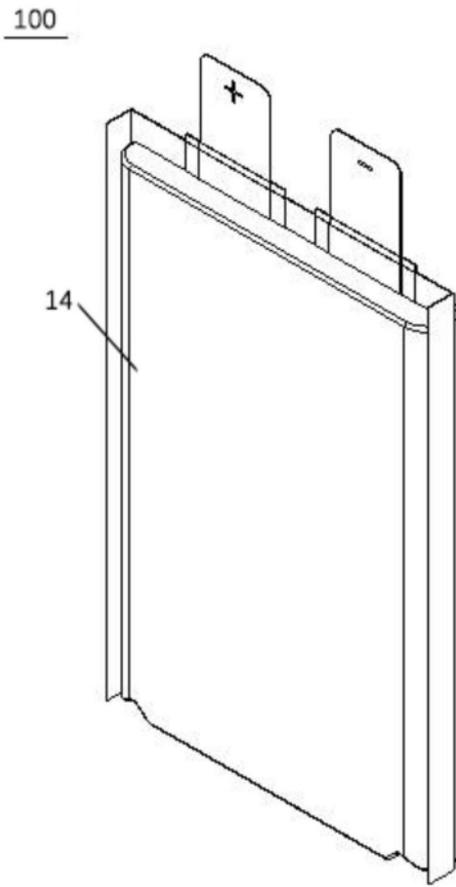


图4

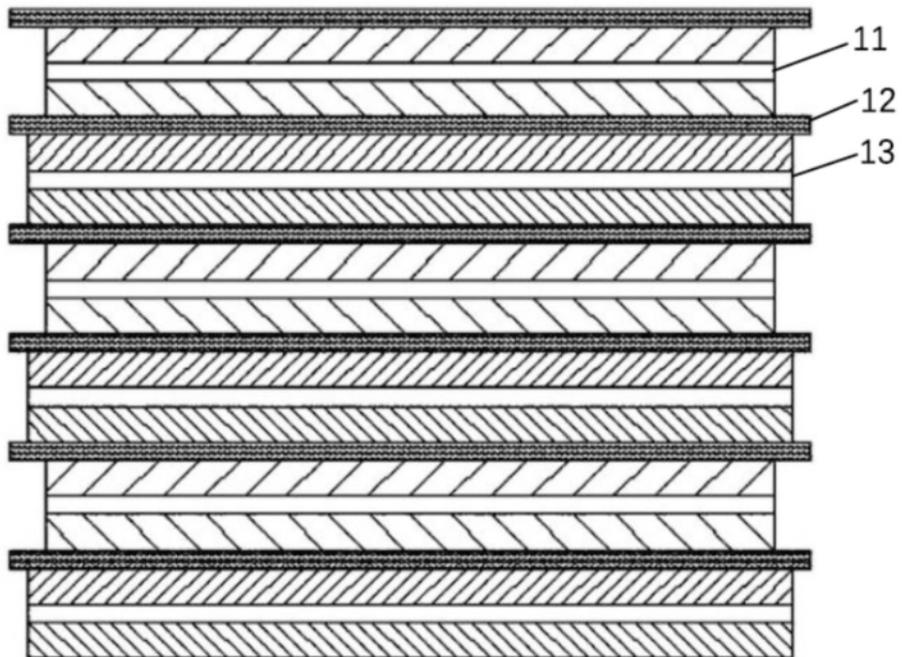


图5