



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112713260 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 23

(21) 申请号 201911027534.2

H01M 4/1395 (2010.01)

(22) 申请日 2019.10.25

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112713260 A

(56) 对比文件

CN 110010854 A, 2019.07.12

CN 110010854 A, 2019.07.12

(43) 申请公布日 2021.04.27

CN 109802121 A, 2019.05.24

(73) 专利权人 广州汽车集团股份有限公司

CN 110212200 A, 2019.09.06

地址 510030 广东省广州市越秀区东风中

CN 110190243 A, 2019.08.30

路448-458号成悦大厦23楼

CN 108365200 A, 2018.08.03

(72) 发明人 史刘嵘 胡志鹏 洪晔 黄向东

CN 109786669 A, 2019.05.21

CN 110299512 A, 2019.10.01

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限

公司 44202

CN 108428858 A, 2018.08.21

专利代理师 黄华莲 郝传鑫

CN 109546141 A, 2019.03.29

CN 102292853 A, 2011.12.21

(51) Int. Cl.

CN 108923024 A, 2018.11.30

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

审查员 高琪

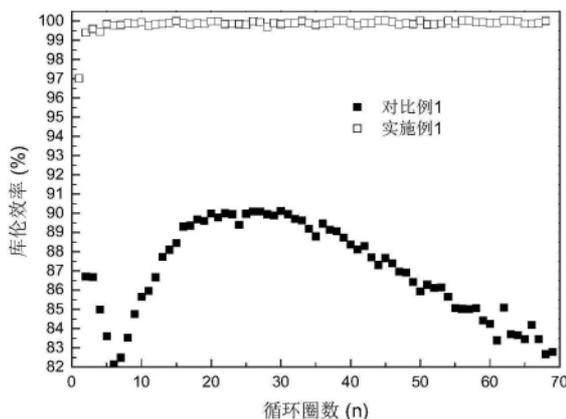
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种柔性锂金属电池负极及其制备方法与
锂金属电池

(57) 摘要

本发明公开了一种柔性锂金属电池负极,包括集流体、亲锂性物质和锂金属,所述亲锂性物质和锂金属负载于集流体上;所述亲锂性物质为可降低所述锂的成核势垒的物质。本发明将可降低所述锂的成核势垒的物质负载在集流体上,一方面能够降低可降低锂的成核势垒,实现了锂金属与集流体的均匀复合,另一方面作为类似“铆钉”的作用,能增强锂金属与集流体的结合力,实现了柔性锂金属电极的制备。本发明还提供了所述柔性锂金属电池负极的制备方法。该方法能使亲锂性物质在柔性锂金属电池负极中发挥抑制锂枝晶生长的效果和“铆钉”的作用。本发明还公开了一种锂金属电池。本发明锂金属电池短路隐患降低,库伦效率提升,电池寿命延长。



1. 一种柔性锂金属电池负极,其特征在于,包括集流体、亲锂性物质和锂金属,所述亲锂性物质和锂金属负载于集流体上;所述集流体为碳纤维布,碳纤维布的厚度为 $320\mu\text{m}$,密度为 $115\text{g}/\text{m}^2$,电导率为 $1.89\text{m}\Omega/\text{cm}^2$,所述亲锂性物质为氧化铜、氧化钴和氧化镍中的至少一种;

所述柔性锂金属电池负极的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将所述集流体在硝酸和硫酸混合溶液中浸泡 $1\text{min}\sim 1\text{h}$,随后在纯水中清洗,干燥,所述硝酸和硫酸的摩尔之比为硝酸:硫酸=3:1;

(2) 以步骤(1)中处理好的集流体为工作电极,以金属为对电极,以铂碳电极为参比电极,在电解液中电镀,电镀电流为 $1\sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$,电镀时间为 $1\sim 10\text{min}$,得负载有金属颗粒的集流体,然后将金属颗粒氧化,得负载有金属氧化物的集流体,即得负载了亲锂性物质的集流体;

(3) 将负载亲锂性物质的集流体置于惰性气氛下,以负载了亲锂性物质的集流体为工作电极,以锂金属为对电极,在电解液中沉积 $1\sim 60\text{min}$,电流为 $1\sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$,即得所述柔性锂金属电池负极;

所述亲锂性物质和锂金属的重量之比为亲锂性物质:锂金属=1:1~5;

所述亲锂性物质的粒径为 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 。

2. 一种锂金属电池,其特征在于,所述锂金属电池包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜和电解质,所述负极为权利要求1所述的柔性锂金属电池负极。

一种柔性锂金属电池负极及其制备方法与锂金属电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂金属电极,具体涉及一种柔性锂金属电池负极及其制备方法与锂金属电池。

背景技术

[0002] 锂金属电池具有超高能量密度潜力,被认为是二次电池发展的最终目标。开发柔性锂金属电池,不仅可为手机、电脑、电动汽车等传统电子产品提供一种高性能二次电池的选择,同时也为二次电池在监测手环、智能手表等新型可穿戴电子产品中的应用提供了可能。开发柔性锂金属电池的关键在于高性能柔性锂金属负极的设计和制备。目前锂金属负极的开发存在以下技术难点,其一,锂金属负极本身电化学性能较差,在充放电过程中极易产生枝晶,引起电池短路、库伦效率低、循环寿命短等问题;其二,在电极制备过程中,锂金属与集流体的复合方式有限,大都基于机械压合,难以实现均匀有效的复合,且受限于传统集流体的金属材质,难以实现柔性功能。提升锂金属负极的电化学性能,并解决锂金属负极的制备难点,是开发柔性锂金属电池的关键。

[0003] 公开号为CN105789559A的发明专利“一种柔性锂金属电池负极及其制备方法”公开了一种柔性锂金属负极的制备方法,其以导电或绝缘的柔性物质作为锂金属的骨架,再与液态或者气态的金属锂融合,得到一种柔性的锂金属负极,并且其安全性能和循环寿命均得到改善。

[0004] 虽实现了柔性锂金属电极的制备,但上述技术方案在锂金属负极电化学性能改善上存在一定的缺陷:1. 骨架材料的导电性对于锂金属的沉积行为具有决定性的影响,当骨架材料为绝缘材料时,势必会造成电极中电流密度的不均匀分布,从而使得锂枝晶生长更为严重;2. 锂负极电化学性能的提升依赖于对电流密度、成核势垒等多方面的调控,而上述专利选择的骨架材料为单一物质,难以实现多功能性的发挥。除此之外,上述技术方案采用热融合的方式实现金属锂与骨架物质的复合,虽操作简便,但是其依赖于液态锂或气态锂的凝固,其过程可控性较差,难以得到表面光滑均匀的锂金属负极。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足之处而提供一种柔性锂金属电池负极及其制备方法与锂金属电池。

[0006] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:一种柔性锂金属电池负极,包括集流体、亲锂性物质和锂金属,所述亲锂性物质和锂金属负载于集流体上;所述亲锂性物质为可降低所述锂的成核势垒的物质。

[0007] 所述可降低所述锂的成核势垒的物质为与锂金属具有亲和性的物质,比如可储存锂的电极材料,亲锂性物质在集流体上可以为颗粒状,但不限于颗粒状,也可以为片状。

[0008] 本发明所述柔性锂金属电池负极将可降低所述锂的成核势垒的物质负载在集流体上,一方面能够降低可降低锂的成核势垒,实现了锂金属与集流体的均匀复合,另一方面

作为类似“铆钉”的作用,能增强锂金属与集流体的结合力,实现了柔性锂金属电极的制备。

[0009] 本发明所述的锂金属负极,具有轻质柔性的特点,其作为负极使用,使得电池的短路隐患降低,安全性提升;库伦效率提升,电池寿命延长。同时该发明所述制备方法简便易操作,可控性强,易于实现规模化制备。

[0010] 优选地,所述集流体为柔性导电骨架。选择柔性导电骨架作为集流体,柔性导电骨架具有三维微观结构,作为锂金属电极的集流体,可最大程度分散电流密度,抑制锂枝晶的生长,提高锂金属电极的电化学性能。更优选地,所述集流体为碳基柔性导电骨架。碳基柔性导电骨架有一定机械强度,可自支撑。

[0011] 更优选地,所述集流体为碳纤维布、碳纳米管膜和石墨烯纸中的至少一种,但不限于此;更优选地,所述柔性导电骨架为碳纤维布,碳纤维布具有多级三维微观结构,并且制备工艺成熟。

[0012] 优选地,所述亲锂性物质为锡、硅、氧化铜、氧化钴和氧化镍中的至少一种。所述亲锂性物质可以为金属氧化物,如氧化铜、氧化钴和氧化镍,也可以为金属(如锡)或非金属单质(如单质硅),当具有降低锂的成核势垒的氧化物为颗粒状时,能够实现其均匀分散于集流体上,实现锂金属与集流体的均匀复合。

[0013] 优选地,所述亲锂性物质和锂金属的重量之比为:亲锂性物质:锂金属=1:1~5。所述锂金属在集流体上的负载量可以根据实际能量密度需求选择。

[0014] 优选地,所述亲锂性物质的粒径为10nm~1 μ m。发明人发现,当金属氧化物的颗粒粒径过大,会导致锂金属电极枝晶生长严重,有安全隐患。

[0015] 本发明的目的还在于提供一种所述柔性锂金属电池负极的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (1) 在集流体上负载亲锂性物质;

[0017] (2) 在负载了亲锂性物质的集流体上负载锂金属,即得所述柔性锂金属电池负极。

[0018] 该方法能使亲锂性物质在柔性锂金属电池负极中发挥抑制锂枝晶生长的效果和“铆钉”的作用。

[0019] 优选地,步骤(1)中,将亲锂性物质通过电镀、蒸镀、CVD或PVD负载于所述集流体上。采用上述方法能有效将亲锂性物质均匀分散于集流体上,且能够通过控制制备工艺条件制得不同粒径的亲锂性物质。

[0020] 优选地,步骤(1)中,以集流体为工作电极,以金属为对电极,以铂碳电极为参比电极,在电解液中电镀,电镀电流为1~10mA/cm²,电镀时间为1~10min,得负载有金属颗粒的集流体,然后将金属颗粒氧化,得负载有金属氧化物的集流体。所述金属颗粒氧化采用将负载有金属颗粒的集流体置于温度为90~120℃下烘干,即可实现金属颗粒的氧化。

[0021] 优选地,步骤(2)中,所述锂金属通过电镀或PVD负载于所述集流体上。锂金属采用上述方法可以使锂金属均匀包裹在负载有亲锂性物质的集流体上,具有共形性。

[0022] 先负载亲锂性物质再负载锂金属,采用上述方法制得的亲锂性物质的引入集流体中,可以使得制备得到的锂金属电极表面光滑,分布均匀。

[0023] 优选地,将负载亲锂性物质的集流体置于惰性气氛下,以负载了亲锂性物质的集流体为工作电极,以锂金属为对电极,在电解液中沉积40~60min,电流为1~10mA/cm²,即得所述柔性锂金属电池负极。所述电解液可以为三氟甲磺酰亚胺锂、3-二氧环戊烷和甲醚

的混合液,也可以选择为其他含锂电解液。

[0024] 优选地,步骤(1)之前还包括步骤(1a):对集流体进行亲水性处理。亲水性处理有利于亲锂性物质的富集,亲水性处理方法可以是本领域常用处理方法,优选采用硫酸和硝酸的混酸进行处理,将所述集流体浸泡于硝酸和硫酸混合溶液中。所述硝酸和硫酸的摩尔之比为:硝酸:硫酸=3:1,浸泡时间可以为1min~10h,浸泡后在纯水中清洗,干燥即完成处理。

[0025] 本发明的目的还在于提供一种锂金属电池,所述锂金属电池包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜和电解质,所述负极为上述所述柔性锂金属电池负极。所述柔性锂金属电池负极为锂金属电池提供锂源,作为独立负极,与不含锂的正极如硫匹配,装配成二次电池使用。

[0026] 本发明的有益效果在于:本发明提供了一种柔性锂金属电池负极,本发明将可降低所述锂的成核势垒的物质负载在集流体上,一方面能够降低锂的成核势垒,实现了锂金属与集流体的均匀复合,另一方面作为类似“铆钉”的作用,能增强锂金属与集流体的结合力,实现了柔性锂金属电极的制备。本发明还提供了所述柔性锂金属电池负极的制备方法。该方法能使亲锂性物质在柔性锂金属电池负极中发挥抑制锂枝晶生长的效果和“铆钉”的作用。本发明提供了一种包含所述柔性锂金属电池负极的锂金属电池。本发明所述的锂金属负极,具有轻质柔性的特点,其作为负极使用,使得电池的短路隐患降低,安全性提升;库伦效率提升,电池寿命延长。同时该发明所述制备方法简便易操作,可控性强,易于实现规模化制备。

附图说明

[0027] 图1为实施例1所述集流体的结构示意图;

[0028] 图2为实施例1所述负载有亲锂性物质的集流体的结构示意图;

[0029] 图3为实施例1所述柔性锂金属负极的结构示意图;其中,1为集流体,2为亲锂性物质,3为锂金属;

[0030] 图4为实施例1中碳纤维布的微观形貌图;

[0031] 图5为实施例1中碳纤维布负载氧化铜的微观形貌图;

[0032] 图6为实施例1和对比例1中锂金属负极的库伦效率。

具体实施方式

[0033] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0034] 实施例1

[0035] 本实施例所述柔性锂金属电池负极结构示意图见图1~3,所述柔性锂金属电池负极包括集流体1、亲锂性物质2和锂金属3,集流体1为碳纤维布,亲锂性物质2为颗粒状氧化铜,均匀负载于碳纤维布上,锂金属3均匀包裹在负载有亲锂性物质2的集流体上。

[0036] 图4为本实施例所述碳纤维布的微观形貌图,碳纤维布的厚度为320 μm ,密度为115g/m²,电导率为1.89m Ω /cm²,图5为氧化铜分布的微观形貌图,所述氧化铜颗粒的粒径在10nm~1 μm 范围内,均匀分散在碳纤维布上,锂金属沉积在这种负载有氧化铜颗粒的碳纤维

布上,锂的沉积量为 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0037] 本实施例所述柔性锂金属电池负极的制备方法包括以下步骤:

[0038] (1) 碳纤维布的亲水性处理:

[0039] 配制硝酸和硫酸混合溶液 30mL ,其中硝酸和硫酸的摩尔之比为:硝酸:硫酸=3:1,选取 $3*5\text{cm}$ 的碳布,浸泡在上述混合溶液中 20min ,随后在纯水中超声清洗 30min ,真空干燥;

[0040] (2) 氧化铜的负载:

[0041] 将步骤(1)处理好的碳纤维布作为工作电极,铜箔为对电极,铂碳电极为参比电极, 1M 硫酸铜为电解液,进行电镀,电镀电流为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$,电镀时间为 10min ,电镀完成后,将得到的负载有铜颗粒的碳纤维布置于烘箱中干燥 1h ,温度为 90°C ,烘干完成后,金属颗粒发生氧化,转变成对应的金属氧化物,即得负载有氧化铜颗粒的碳纤维布;

[0042] (3) 锂的沉积:

[0043] 将步骤(2)处理得到的负载有氧化铜的碳纤维布转移至手套箱,手套箱中为氩气气氛,进行锂的沉积,锂为对电极,三氟甲磺酰亚胺锂、3-二氧环戊烷和甲醚的混合液为电解液(购自Dodochem,产品型号LP-001),电流为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,沉积时间为 60min ,沉积完成后在3-二氧环戊烷中清洗,干燥,即得到所述柔性锂金属电池负极。

[0044] 对比例1

[0045] 本对比例所述柔性锂金属电池负极结构与实施例1的不同之处仅在于不含亲锂性物质,为将锂金属直接负载于碳纤维布上。所述柔性锂金属电池负极的制备方法与实施例1的不同之处为不含步骤(2)。

[0046] 测试本实施例所述柔性锂金属电池负极的电化学性能:分别以实施例1和对比例1所述柔性锂金属电池负极为电极,以聚丙烯微孔膜为隔膜,以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的三氟甲磺酰亚胺锂(LITFSI)溶液为电解液,其中溶剂为3-二氧环戊烷(DOL)、甲醚(DME)的混合体系(体积比为1:1),装配成对称扣式电池。利用蓝电充放电测试柜对其进行恒容量充放电测试。附图6为实施例1和对比例1所述电池的库伦效率,实施例1所述柔性锂金属电池负极库伦效率高达99%以上,说明锂枝晶生长被抑制,而对比例1的库伦效率低于实施例1,且出现急剧下降的趋势。

[0047] 实施例2

[0048] 本发明所述柔性锂金属电池负极的一种实施例,本实施例所述柔性锂金属电池负极包括集流体、亲锂性物质和锂金属,亲锂性物质为氧化钴,集流体为碳纤维布,氧化钴为颗粒状均匀负载于碳纤维布上,氧化钴颗粒的粒径在 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 范围内,锂金属均匀包裹在负载有亲锂性物质的集流体上。碳纤维布的厚度为 $320\mu\text{m}$,密度为 $115\text{g}/\text{m}^2$,电导率为 $1.89\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。锂金属的沉积量为 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0049] 本实施例所述柔性锂金属电池负极的制备方法包括以下步骤:

[0050] (1) 碳纤维布的亲水性处理:同实施例1;

[0051] (2) 氧化钴的负载:

[0052] 将步骤(1)处理好的碳纤维布作为工作电极,钴片为对电极,铂碳电极为参比电极, 1M 硫酸钴为电解液,进行电镀,电镀电流为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$,电镀时间为 1min ,电镀完成后,将得到的负载有钴颗粒的碳纤维布置于烘箱中干燥 1h ,温度为 90°C ,烘干完成后,金属颗粒发生氧化,转变成对应的金属氧化物,即得负载有氧化钴颗粒的碳纤维布;

[0053] (3) 锂的沉积:同实施例1,即得所述柔性锂金属电池负极。

[0054] 按照实施例1和对比例1相同的测试方法测试本实施例测试本实施例所述柔性锂金属电池负极的库伦效率,发现本实施例所述柔性锂金属电池负极库伦效率同样高达99%以上。

[0055] 实施例3

[0056] 本发明所述柔性锂金属电池负极的一种实施例,本实施例所述柔性锂金属电池负极包括集流体、亲锂性物质和锂金属,亲锂性物质为氧化镍,集流体为碳纤维布,氧化镍为颗粒状均匀负载于碳纤维布上,氧化镍颗粒的粒径在10nm~1 μ m范围内,锂金属均匀包裹在负载有亲锂性物质的集流体上。碳纤维布的厚度为320 μ m,密度为115g/m²,电导率为1.89m Ω /cm²。锂金属的沉积量为10mAh/cm²

[0057] 本实施例所述柔性锂金属电池负极的制备方法包括以下步骤:

[0058] (1) 碳纤维布的亲水性处理:同实施例1;

[0059] (2) 氧化镍的负载:

[0060] 将步骤(1)处理好的碳纤维布作为工作电极,镍片为对电极,铂碳电极为参比电极,1M硫酸镍为电解液,进行电镀,电镀电流为1mA/cm²,电镀时间为2min,电镀完成后,将得到的负载有镍颗粒的碳纤维布置于烘箱中干燥1h,温度为90 $^{\circ}$ C,烘干完成后,金属颗粒发生氧化,转变成对应的金属氧化物,即得负载有氧化镍颗粒的碳纤维布;

[0061] (3) 锂的沉积:同实施例1,即得所述柔性锂金属电池负极。

[0062] 按照实施例1和对比例1相同的测试方法测试本实施例测试本实施例所述柔性锂金属电池负极的库伦效率,发现本实施例所述柔性锂金属电池负极库伦效率同样高达99%以上。

[0063] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

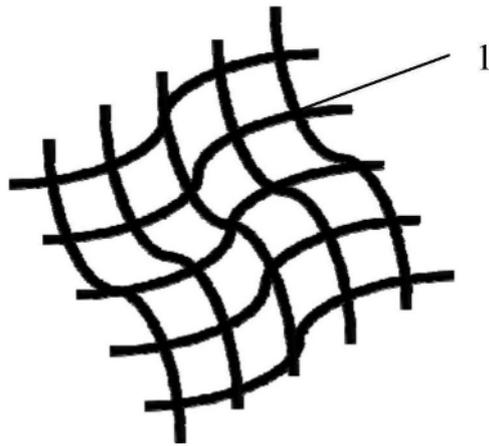


图1

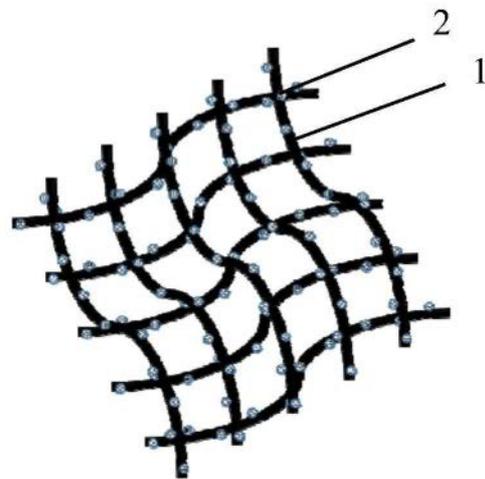


图2

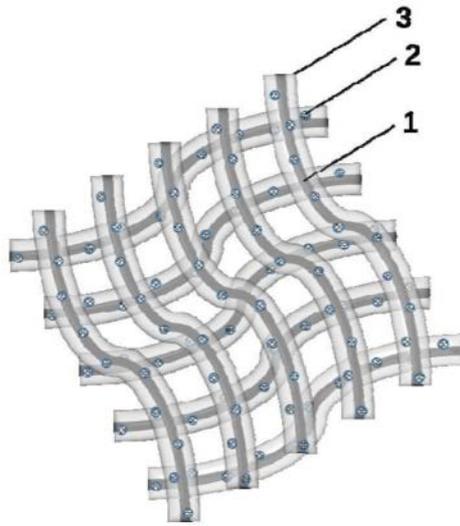


图3

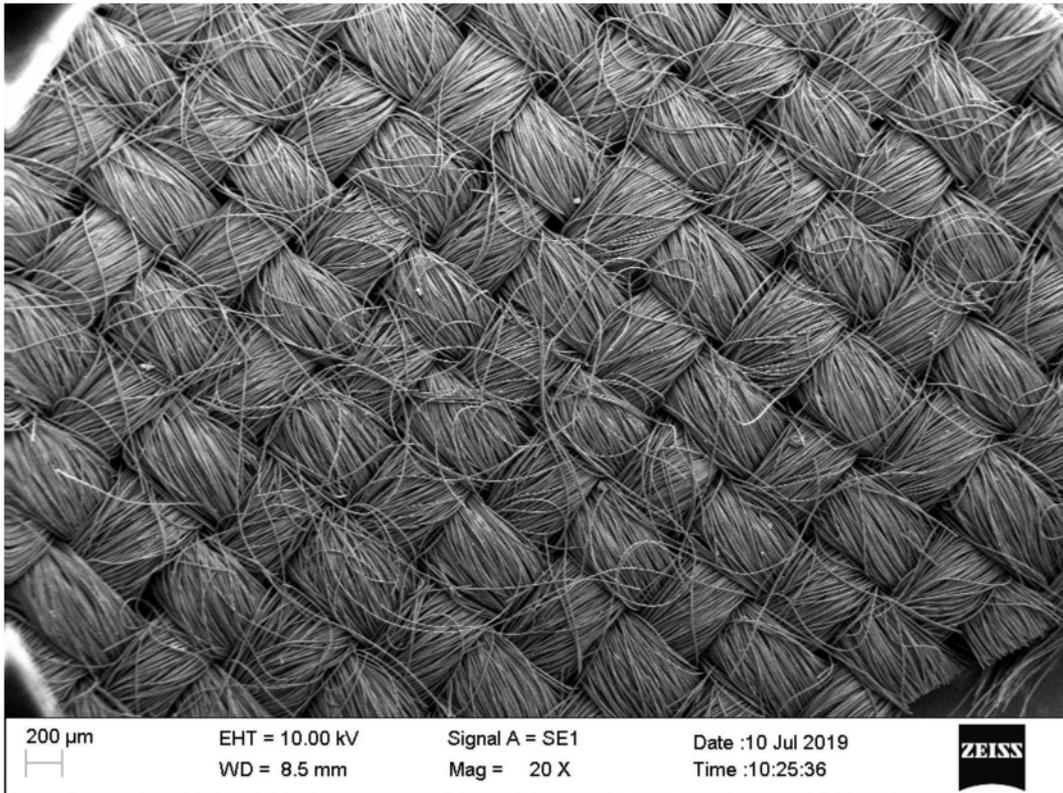


图4

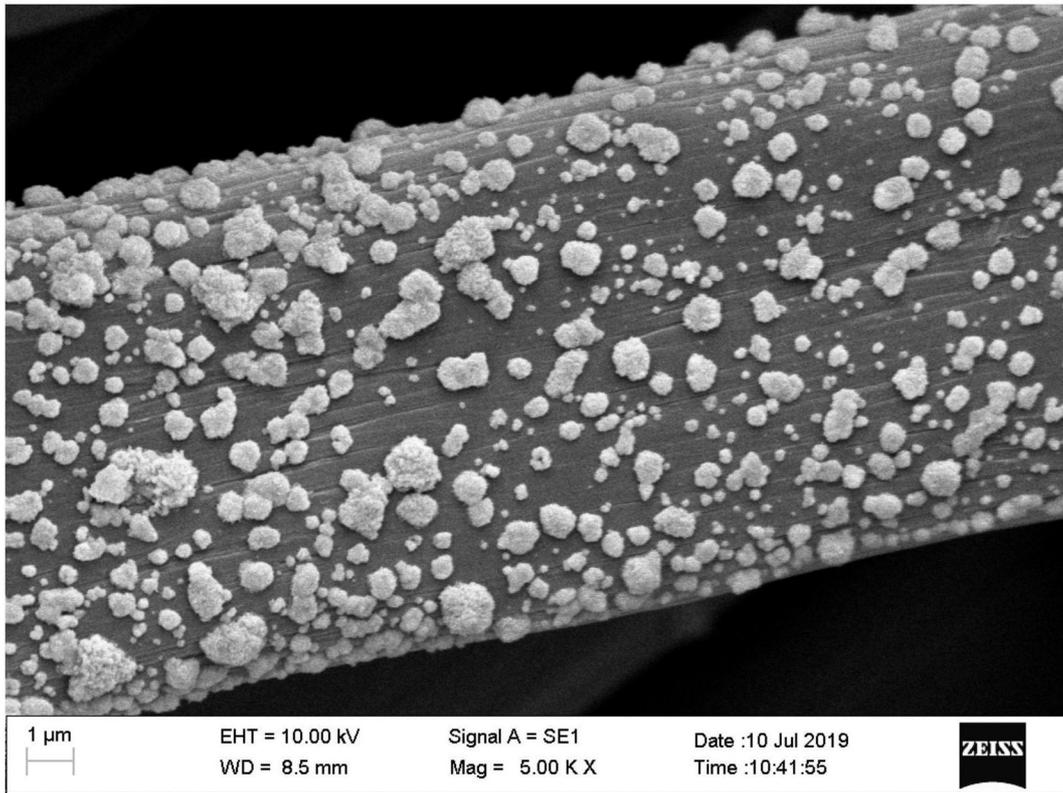


图5

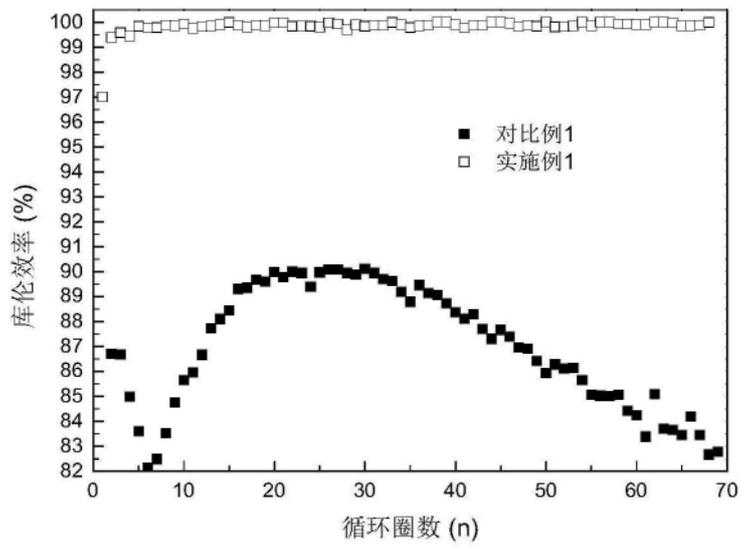


图6