



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110048081 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201910295271.7

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2019.04.12

审查员 梁曼

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110048081 A

(43) 申请公布日 2019.07.23

(73) 专利权人 上海大学

地址 200072 上海市闸北区延长路149号

(72) 发明人 胡宏玖 陶波 贺耀龙 朱作权

(74) 专利代理机构 深圳市科吉华烽知识产权事

务所(普通合伙) 44248

代理人 谢肖雄

(51) Int. Cl.

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

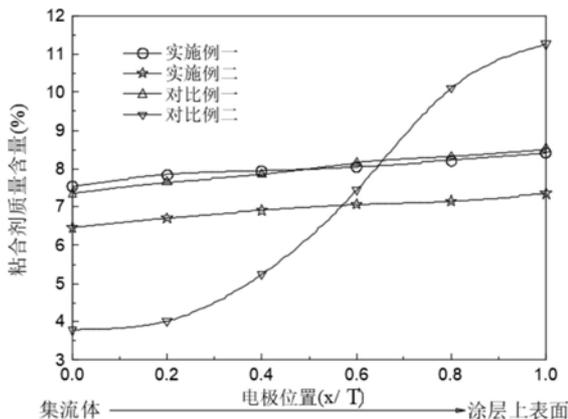
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种全固态锂二次电池正极复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种全固态锂二次电池正极复合材料及其制备方法,包括正极复合材料,其特征在于,所述正极复合材料由电极活性颗粒、极性聚合物、锂盐和导电助剂诸原料组份组合而成,各原料组份按照组份干质量百分比配比如下:极性聚合物5.0-10.0wt%;锂盐2.0-6.0wt%;导电助剂3.0-9.0wt%;活性颗粒75.0-90.0wt%。利用本发明所制正极复合材料中的聚合物粘合剂分布较为均匀,电极具有较高的粘接力学特性和良好的常温电化学性能。



1. 一种全固态锂二次电池正极复合材料,包括正极复合材料,其特征在于,所述正极复合材料由电极活性颗粒、极性聚合物、锂盐和导电助剂组合而成,各原料组份按照组份干质量百分比配比如下:

极性聚合物	5.0-10.0 wt%;
锂盐	2.0-6.0 wt%;
导电助剂	3.0-9.0 wt%;
活性颗粒	75.0-90.0 wt%;

所述正极复合材料的制备方法包括如下步骤:

a. 将极性聚合物和溶剂按照(2-5):100的质量配比加入反应釜中,在温度为40-90℃时,机械搅拌1-5小时,使聚合物充分溶解;

b. 降温至40℃,并向在所述步骤a中制备的聚合物溶液中缓慢加入锂盐,机械搅拌1-3小时,使其均匀溶解于聚合物溶液;

c. 在所述步骤b中制备的聚合物电解质溶液中逐渐加入导电助剂,在超声波与机械搅拌的共同作用下,进行混合2-3小时,使其均匀分散;

d. 将电极活性颗粒加入在所述步骤c制备的混合溶液中,机械搅拌1-2小时,使活性颗粒分散于混合液中,得到电极复合材料浆料;

e. 将所述步骤d制备浆料涂布于10-50微米厚的金属集流体上,然后在温度为40-80℃的热空气中,使其中溶剂蒸发,涂层厚度逐渐降低,通过控制干燥气体流量,使得浆料中溶剂的蒸发速率随时间的变化呈线性递减,直至涂层厚度稳定,而后,改用恒定的速率继续干燥,待电极浆料中的残余溶剂完全去除后,即得到涂层厚度为10-50微米的正极复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种全固态锂二次电池正极复合材料,其特征在于:所述极性聚合物采用聚乙烯醇、水性聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、海藻酸钠中的任意一种聚合物或任意几种聚合物的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种全固态锂二次电池正极复合材料,其特征在于:所述锂盐采用高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟磷酸锂和三氟甲磺酸锂中的任意一种或任意几种的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种全固态锂二次电池正极复合材料,其特征在于:所述导电助剂采用导电炭黑和乙炔黑的任意一种或其混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种全固态锂二次电池正极复合材料,其特征在于:所述锂盐分散于极性聚合物形成络合物,所述络合物作为粘接基体,所述粘接基体与活性颗粒和导电助剂形成全固态电池正极复合材料。

一种全固态锂二次电池正极复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新能源材料与成型工艺技术领域,尤其涉及一种全固态锂二次电池正极复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于具有自放电率低、无记忆效应、良好的循环寿命、较高的能量密度和工作电压等优点,锂离子电池的应用领域已经从消费电子设备、纯电动汽车(EV)和混合动力车延伸至航空和航天装备的能量转换与存储系统。特别是EV的发展已被确定为解决能源危机、环境污染和气候变化的国家战略之一。然而,当今最先进EV的续航里程、循环性能和使用成本仍然无法与燃油车相提并论,其主要原因之一在于,电池系统中含有大量易挥发、渗漏的碳酸酯类有机溶剂,使其不仅无法与高能密度的负极材料相匹配,且存在着火、爆炸等潜在的安全风险,特别是在热冲击、过放电和短路等滥用状态下时尤为严峻。因此,研发无泄漏、低可燃性、与电极材料良好兼容,并具有优异的热稳定性和力学性能的固态电解质替代电解液或凝胶聚合物电解质,是实现新一代二次电池比容量、服役寿命与安全性能飞跃的首选解决之道。固态电解质材料分为无机和聚合物两大类,其中无机固体电解质虽具较高的离子导电率,充放电时副反应的发生亦可以有效得到抑制,但与电极活性物质接触时的界面阻抗大和电化学窗口较窄。聚合物电解质(SPE)内禀优异的加工性能、良好的柔韧性和宽泛的电化学窗口因而呈现更为广泛的应用前景。

[0003] 由于SPE的室温离子导电率较低,而且由活性颗粒、导电剂与聚合物粘合剂组成的电极材料,其在全固态电池服役环境中缺乏电解液的浸润,离子的扩散与运输速率低,因此,迄今为止,聚合物电解质类全固态锂二次电池的电化学性能尚无法满足商业化的需要。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决现有技术中存在的缺点,而提出的一种全固态锂二次电池正极复合材料及其制备方法。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0006] 一种全固态锂二次电池正极复合材料,包括正极复合材料,其特征在于,所述正极复合材料由电极活性颗粒、极性聚合物、锂盐和导电助剂诸原料组份组合而成,各原料组份按照组份干质量百分比配比如下:

极性聚合物	5.0-10.0 wt%;
锂盐	2.0-6.0 wt%;
[0007] 导电助剂	3.0-9.0 wt%;
活性颗粒	75.0-90.0 wt%。

[0008] 优选地,所述极性聚合物优选采用聚乙烯醇、水性聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙

烯酸、海藻酸钠中的任意一种聚合物或任意几种聚合物的混合物。

[0009] 优选地,所述锂盐优选采用高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟磷酸锂和三氟甲磺酸锂中的任意一种或任意几种的混合物。

[0010] 优选地,所述导电助剂优选采用导电炭黑和乙炔黑的任意一种或其混合物。

[0011] 优选地,所述锂盐分散于极性聚合物形成络合物,所述络合物作为粘接基体,所述粘接基体与活性颗粒和导电助剂形成全固态电池正极复合材料。

[0012] 一种全固态锂二次电池正极复合材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0013] a.将极性聚合物和溶剂按照(2-5):100的质量配比加入反应釜中,在温度为40-90℃时,机械搅拌1-5小时,使聚合物充分溶解;

[0014] b.降温至40℃,并向在所述步骤a中制备的聚合物溶液中缓慢加入锂盐,机械搅拌1-3小时,使其均匀溶解于聚合物溶液;

[0015] c.在所述步骤b中制备的聚合物电解质溶液中逐渐加入导电助剂,在超声波与机械搅拌的共同作用下,进行混合2-3小时,使其均匀分散;

[0016] d.将电极活性颗粒加入在所述步骤c制备的混合溶液中,机械搅拌1-2小时,使活性颗粒分散于混合液中,得到电极复合材料浆料;

[0017] e.将所述步骤d制备浆料涂布于10-50微米厚的金属集流体上,然后在温度为40-80℃的热空气中,使其中溶剂蒸发,涂层厚度逐渐降低,通过控制干燥气体流量,使得浆料中溶剂的蒸发速率随时间的变化呈线性递减,直至涂层厚度稳定,而后,改用恒定的速率继续干燥,待电极浆料中的残余溶剂完全去除后,即得到涂层厚度为10-50微米的正极复合材料。

[0018] 相比于现有技术,本发明的有益效果在于:

[0019] 1、本发明制备的电极复合材料粘接基体为聚合物电解质,其中所含的锂离子有助于充放电过程中电极颗粒的嵌锂与脱锂反应速率的提高,较好改善了全固态电池的倍率性能。

[0020] 2.为提高电极的生产效率,常见的解决方案是提高电极涂层的干燥速率,缩短成型时间,但由此导致了溶剂蒸发过程中的毛细管效应加剧,使得聚合物粘合剂非均匀分布于电极材料中,特别是靠近集流体侧的含量较低,导致电极活性材料与基底的分层破坏。本发明基于电极成型时,复合材料中溶剂蒸发过程的动力学特征,及其对电极涂层力学性能的影响规律,采用了干燥速率线性递减至涂层恒定厚度后,再据较高恒速去除残余溶剂的“二段”成型方法。使得聚合物粘合剂分布均匀于电极复合材料中,提高了电池的电化学循环性能与极片结构的稳定性。

[0021] 3.适量的锂盐对聚合物具有典型的增塑效应,可降低复合材料的弹性模量,从而显著减小了活性颗粒及粘接体系的应力水平,进一步增强电池系统的充放电寿命。

[0022] 4.本发明方法和已有的锂二次电池电极制备方法相比,不仅产品的性能更加优越,而且能耗较低。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例及对比例全固态电池正极材料中粘合剂质量含量分布图;

[0024] 图2为本发明实施例和对比例制备的正极复合材料的主要物理力学性能对比表。

具体实施方式

[0025] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0026] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“顶”、“底”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0027] 参照图1-2,一种全固态锂二次电池正极复合材料,包括正极复合材料,正极复合材料由电极活性颗粒、极性聚合物、锂盐和导电助剂诸原料组份组合而成,各原料组份按照组份干质量百分比配比如下:

	极性聚合物	5.0-10.0 wt%;
	锂盐	2.0-6.0 wt%;
[0028]	导电助剂	3.0-9.0 wt%;
	活性颗粒	75.0-90.0 wt%。

[0029] 极性聚合物优选采用聚乙烯醇、水性聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、海藻酸钠中的任意一种聚合物或任意几种聚合物的混合物。

[0030] 锂盐优选采用高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟磷酸锂和三氟甲磺酸锂中的任意一种或任意几种的混合物。

[0031] 导电助剂优选采用导电炭黑和乙炔黑的任意一种或其混合物。

[0032] 锂盐分散于极性聚合物形成络合物,络合物作为粘接基体,粘接基体与活性颗粒和导电助剂形成全固态电池正极复合材料。

[0033] 一种全固态锂二次电池正极复合材料的制备方法,方法包括如下步骤:

[0034] a.将极性聚合物和溶剂按照(2-5):100的质量配比加入反应釜中,在温度为40-90℃时,机械搅拌1-5小时,使聚合物充分溶解;

[0035] b.降温至40℃,并向在步骤a中制备的聚合物溶液中缓慢加入锂盐,机械搅拌1-3小时,使其均匀溶解于聚合物溶液;

[0036] c.在步骤b中制备的聚合物电解质溶液中逐渐加入导电助剂,在超声波与机械搅拌的共同作用下,进行混合2-3小时,使其均匀分散;

[0037] d.将电极活性颗粒加入在步骤c制备的混合溶液中,机械搅拌1-2小时,使活性颗粒分散于混合液中,得到电极复合材料浆料;

[0038] e.将步骤d制备浆料涂布于10-50微米厚的金属集流体上,然后在温度为40-80℃的热空气中,使其中溶剂蒸发,涂层厚度逐渐降低,通过控制干燥气体流量,使得浆料中溶剂的蒸发速率随时间的变化呈线性递减,直至涂层厚度稳定,而后,改用恒定的速率继续干燥,待电极浆料中的残余溶剂完全去除后,即得到涂层厚度为10-50微米的正极复合材料。

[0039] 实施例一

[0040] 在本实施例中,一种全固态锂二次电池正极复合材料的制备方法,基于溶液混合

与涂布法,采用原料组份海藻酸钠、高氯酸锂、Super-P导电炭黑和磷酸铁锂按照组份干质量份数配比的比例为8:2:5:85,包括如下步骤:

[0041] a.将海藻酸钠和去离子水按照2:100的质量配比加入反应釜中,以10°C/min的升温速度缓慢升温至70°C,机械搅拌1.5小时,使其变为分布均匀的海藻酸钠溶液;

[0042] b.降温至40°C,向在所述步骤a中制备的海藻酸钠溶液中缓慢加入高氯酸锂,机械搅拌2.0小时,使其均匀溶解于海藻酸钠胶液中;

[0043] c.在所述步骤b中制备的海藻酸钠-高氯酸锂电解质溶液中逐渐加入Super-P导电炭黑,在超声波与机械搅拌的共同作用下,进行混合3.0小时,使其均匀分散;

[0044] d.将磷酸铁锂活性颗粒加入在所述步骤c制备的混合溶液中,机械搅拌2.0小时,使其分散于混合液中,得到电极复合材料浆料;

[0045] e.将所述步骤d制备浆料涂布于10微米厚的铝箔集流体上,然后在温度为50°C时的热空气中,使其中溶剂蒸发,涂层厚度逐渐降低。通过控制干燥气体流量,使得电极浆液中的水份以初始速率为0.1 $\mu\text{m/s}$ 的线性递减方式挥发,直至涂层厚度稳定(10微米);而后,改用恒定的蒸发速率0.15 $\mu\text{m/s}$ 继续干燥。待电极浆料中的残余溶剂完全去除后,即得到涂层厚度为10微米的磷酸铁锂正极复合材料。

[0046] 实施例二

[0047] 本实施例与实施例一基本相同,特别之处在于:

[0048] 在本实施例中,一种全固态二次电池复合材料正极的制备方法,基于溶液混合与涂布法,采用原料组份聚乙烯醇、高氯酸锂、乙炔黑和磷酸铁锂按照组份干质量份数配比的比例为7:2:3:88,包括如下步骤:

[0049] a.将聚乙烯醇和去离子水按照3:100的质量配比加入反应釜中,以10°C/min的升温速度缓慢升温至85°C,机械搅拌2.0小时,使其变为分布均匀的聚乙烯醇溶液;

[0050] b.降温至40°C,向在所述步骤a中制备的聚乙烯醇溶液中缓慢加入高氯酸锂,机械搅拌2.0小时,使其均匀溶解于聚乙烯醇胶液中;

[0051] c.在所述步骤b中制备的聚乙烯醇-高氯酸锂电解质溶液中逐渐加入乙炔黑,在超声波与机械搅拌的共同作用下,进行混合2.0小时,使其均匀分散;

[0052] d.将磷酸铁锂活性颗粒加入在所述步骤c制备的混合溶液中,机械搅拌2.0小时,使其分散于混合液中,得到电极复合材料浆料;

[0053] e.将所述步骤d制备浆料涂布于15微米厚的铝箔集流体上,然后在温度为55°C的热空气中,使其中溶剂蒸发,涂层厚度逐渐降低。通过控制干燥气体流量,使得电极浆液中的水份以初始速率为0.15 $\mu\text{m/s}$ 的线性递减方式挥发,直至涂层厚度稳定(15微米);而后,改用恒定的蒸发速率0.25 $\mu\text{m/s}$ 继续干燥。待电极浆料中的残余溶剂完全去除后,即得到涂层厚度为15微米的磷酸铁锂正极复合材料。

[0054] 对比例一:

[0055] 在本对比例中,一种全固态锂二次电池正极复合材料的制备方法,基于溶液混合与涂布法,采用原料组份海藻酸钠、Super-P导电炭黑和磷酸铁锂按照组份干质量份数配比的比例为8:7:85,包括如下步骤:

[0056] a.将海藻酸钠和去离子水按照2:100的质量配比加入反应釜中,以10°C/min的升温速度缓慢升温至70°C,机械搅拌1.5小时,使其变为分布均匀的海藻酸钠溶液;

[0057] b. 降温至40℃,向在所述步骤a中制备的海藻酸钠溶液中逐渐加入Super-P导电炭黑,在超声波与机械搅拌的共同作用下,进行混合2.0小时,使其均匀分散;

[0058] c. 将磷酸铁锂活性颗粒加入在所述步骤c制备的混合溶液中,机械搅拌2.0小时,使其分散于混合液中,得到电极复合材料浆料;

[0059] d. 将所述步骤c制备浆料涂布于10微米厚的铝箔集流体上,然后在温度为50℃时的热空气中,使其中溶剂蒸发,涂层厚度逐渐降低。通过控制干燥气体流量,使得电极浆液中的水份以初始速率为0.1 $\mu\text{m/s}$ 的线性递减方式挥发,直至涂层厚度稳定(10微米);而后,改用恒定的蒸发速率0.15 $\mu\text{m/s}$ 继续干燥。待电极浆料中的残余溶剂完全去除后,即得到涂层厚度为10微米的磷酸铁锂正极复合材料。

[0060] 对比例二:

[0061] 在本实施例中,一种全固态锂二次电池正极复合材料的制备方法,基于溶液混合与涂布法,采用原料组份海藻酸钠、高氯酸锂、Super-P导电炭黑和磷酸铁锂按照组份干质量份数配比的比例为8:2:5:85,包括如下步骤:

[0062] a. 将海藻酸钠和去离子水按照2:100的质量配比加入反应釜中,以10℃/min的升温速度缓慢升温至70℃,机械搅拌1.5小时,使其变为分布均匀的海藻酸钠溶液;

[0063] b. 降温至40℃,向在所述步骤a中制备的海藻酸钠溶液中缓慢加入高氯酸锂,机械搅拌2.0小时,使其均匀溶解于海藻酸钠胶液中;

[0064] c. 在所述步骤b中制备的海藻酸钠-高氯酸锂电解质溶液中逐渐加入Super-P导电炭黑,在超声波与机械搅拌的共同作用下,进行混合3.0小时,使其均匀分散;

[0065] d. 将磷酸铁锂活性颗粒加入在所述步骤c制备的混合溶液中,机械搅拌2.0小时,使其分散于混合液中,得到电极复合材料浆料;

[0066] e. 将所述步骤d制备浆料涂布于15微米厚的铝箔集流体上,然后进行三段干燥成型工艺。即先在50℃下干燥30分钟进行初始段干燥处理;然后于110℃下干燥20分钟进行中间阶段干燥处理;再在30℃下真空干燥40分钟进行末段干燥处理,即得到涂层厚度为15微米的磷酸铁锂正极复合材料。

[0067] 实验测试分析:

[0068] 将本实施例制备的基于聚合物电解质粘接体系的全固态二次电池正极,进行了相关实验检测。其中根据能谱仪获得聚合物粘合剂质量含量沿电极复合材料中沿涂层厚度方向的变化如图1所示。而由剥离测试和电化学充放电试验分别比较上述正极材料的粘接强度与电化学性能,其结果如图2所示。

[0069] 在相同的粘合剂与固化条件下,电解质改性后的极片(实施例一)的粘接强度也较改性前的复合材料(对比例一)高至少10%。从图1不难发现,本发明采用干燥速率线性递减至涂层恒定厚度后,再据较高恒速去除残余溶剂的“二段”成型方法获得的电极材料(实施例一、实施例二和对比例一)中的聚合物粘合剂沿涂层分布较为均匀。而由三段干燥方法得到的复合材料(对比例二)则呈现典型的梯度效应,导致了粘接性能显著退化,特别是其与集流体界面的剥离强度减少了近40%,由此导致全固态电池的常温电化学循环性能迅速下降(见图2)。

[0070] 由图2可见,本发明基于聚合物电解质粘接体系制备的正极复合材料(实施例一、实施例二和对比例二),其相应固态电池常温时的比容量明显优于未添加电解质改性的电

极(对比例一)。

[0071] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

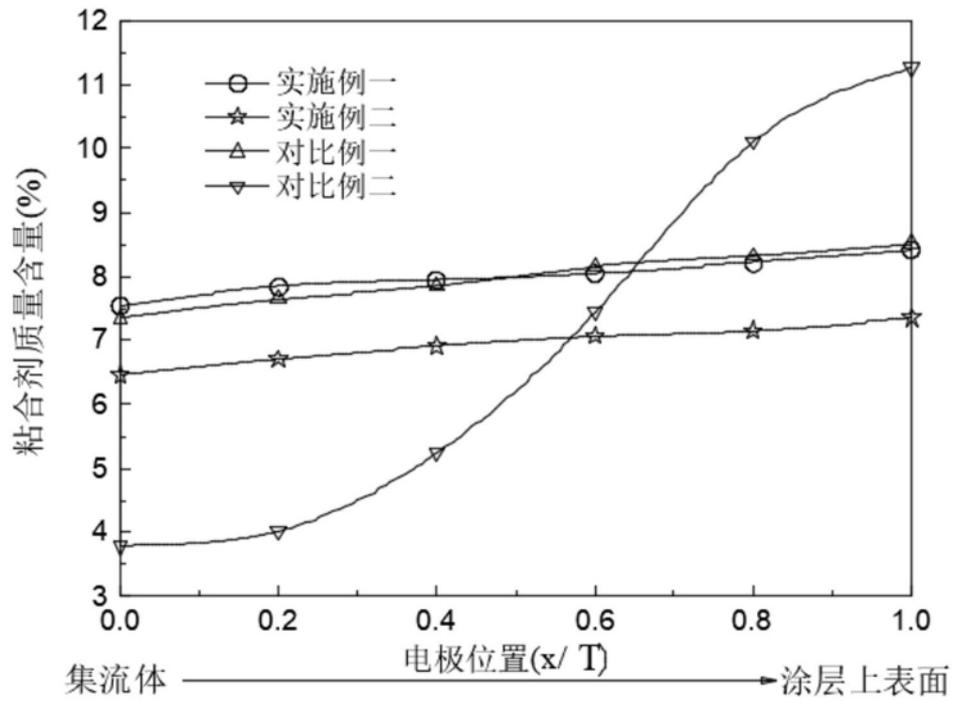


图1

性能参数	剥离强度 (N/cm)		常温时的电化学性能	
	粘接活性颗粒	粘接集流体	循环 100 次的比容量保持率 (%)	比容量 (0.5C, mAh/g)
实施例一	0.55	0.66	82.5	135
实施例二	0.61	0.73	85.6	133
对比例一	0.50	0.56	81.5	110
对比例二	0.42	0.40	64.0	121

图2