



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106128800 A

(43)申请公布日 2016. 11. 16

(21)申请号 201610619993.X

(22)申请日 2016.07.31

(71)申请人 肖丽芳

地址 518000 广东省深圳市南山区凉亭路
23号观峰阁F303房

(72)发明人 肖丽芳 钟玲珑

(51) Int. Cl.

H01G 11/84(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

H01G 11/50(2013.01)

H01G 11/06(2013.01)

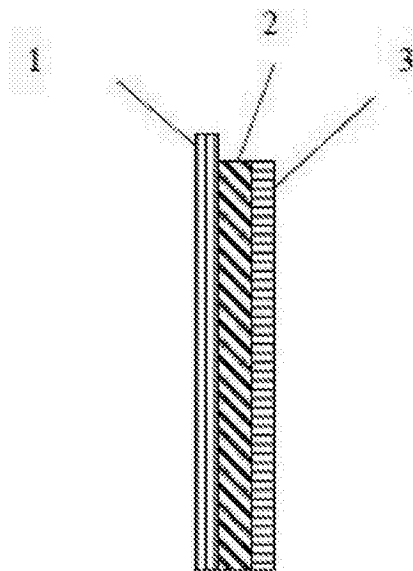
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种含复合石墨烯涂层正极片的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种含复合石墨烯涂层正极片的制备方法。包括以下几个步骤:步骤(1)将氧化石墨和 Li_2CO_3 混合,混合均匀后放入气体保护的马弗炉内反应,得到含有醇基锂的石墨烯材料;步骤(2)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂、粘结剂按照比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯涂层正极片。本发明具有如下有益效果:(1)含有醇基锂的石墨烯材料涂层的正极片为锂离子超级电容器的正极使负极不需要再加入锂片或者复杂的预嵌锂工艺,简化了制备工艺,降低了成本。



1. 一种锂离子超级电容器正极片的制备方法,其特征在于,包括以下几个步骤:

步骤(1)将氧化石墨和 Li_2CO_3 混合,混合均匀后放入气体保护的马弗炉内反应,得到含有醇基锂的石墨烯材料;

步骤(2)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂、粘结剂加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯涂层正极片。

2. 一种锂离子超级电容器正极片的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中氧化石墨和 Li_2CO_3 按质量比50-10:1的比例混合。

3. 一种锂离子超级电容器正极片的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)在马弗炉内的反应温度为200-600 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为1-6小时。

4. 一种锂离子超级电容器正极片的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中马弗炉内的气氛为氮气。

5. 一种锂离子超级电容器的制备工艺,其特征在于,包括以下几个步骤:

步骤A:将活性炭或者石墨烯正极材料、导电剂、粘结剂加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在正极集流体铝箔上,烘干后得到正极片;

步骤B:将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂、粘结剂加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯材料涂层正极片;

步骤C:将石墨或者硬炭负极材料、导电剂、粘结剂加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔箔上,烘干后得到负极片;

步骤D:按照通常锂离子电池的制备工艺将负极片、隔膜和正极片通过叠层的方式组成电芯,然后在电池壳内注入电解液,封口,得到锂离子超级电容器。

6. 如权利要求5所述的制备工艺,其特征在于,所述步骤A中,活性炭或者石墨烯正极材料、导电剂、粘结剂质量比90:5:5;所述步骤C中,石墨或者硬炭负极材料、导电剂、粘结剂质量比90:5:5。

7. 如权利要求5所述的制备工艺,其特征在于,所述步骤B和步骤(2)中,含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂、粘结剂按照质量比80-90:5-10:5-10。

8. 如权利要求5所述的制备工艺,其特征在于,所述步骤C中,所述电解液为1mol/L LiPF_6 的DOL-DME 溶液,其中,DOL和DME 的体积比为1:1。

一种含复合石墨烯涂层正极片的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子超级电容器技术领域,涉及一种锂离子超级电容器正极片的制备方法。

[0002]

背景技术

[0003] 近年来,锂离子二次电池得到了很大的发展,这种电池负极一般使用石墨等炭素材料,正极使用钴酸锂、锰酸锂等含锂金属氧化物。这种电池组装以后,充电时负极向正极提供锂离子,而在放电时正极的锂离子又返回负极,因此被称为“摇椅式电池”。与使用金属锂的锂电池相比,这种电池具有高安全性和高循环寿命的特点。

[0004] 但是,由于正极材料在脱嵌锂的过程中容易发生结构的变形,因此,锂离子二次电池的循环寿命仍受到制约。因此近年来,把锂离子二次电池和双层电容器结合在一起的体系研究成为新的热点。

[0005] 锂离子电容器一般负极材料选用石墨、硬碳等炭素材料,正极材料选用双电层特性的活性炭材料,通过对负极材料进行锂离子的预掺杂,使负极电位大幅度下降,从而提高能量密度。专利CN200580001498.2 中公开了一种锂离子电容器,这种锂离子电容器使用的正极集流体和负极集流体均具有贯穿正反面的孔,分别由正极活性物质和负极活性物质形成电极层,通过对负极进行电化学反应,预先将锂离子承载在负极中。专利CN200780024069.6 中公开了一种电化学反应用负极的预处理方法,通过气相法或液相法在基板上形成锂层,然后将该锂层转印到负极的电极层。这些预掺杂的方法涉及到的工艺比较复杂,且对原材料需要进行特殊处理,给制造过程带来一定难度。

[0006]

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种锂离子超级电容器正极片的制备方法,该方法制备的正极片可在锂离子电容器中提供锂源,从而不需要再对负极进行复杂的预嵌锂处理或者在锂离子电容器中添加锂片,简化了锂离子电容器制备的工艺流程,降低了其工艺成本。

[0008] 本发明提供的锂离子超级电容器正极片的制备方法为:

步骤(1)将氧化石墨和 Li_2CO_3 按质量比50-10:1的比例混合,混合均匀后放入氮气保护的马弗炉内200-600℃反应1-6h,得到含有醇基锂的石墨烯材料。

[0009] 步骤(2)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂、粘结剂按照80-90:5-10:5-10的质量比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯涂层正极片。

[0010] 进一步地,所述步骤(1)中氧化石墨和 Li_2CO_3 按质量比50-10:1的比例混合;

进一步地,所述步骤(1)在马弗炉内的反应温度为200-600℃,反应时间为1-6小时;

进一步地,所述步骤(2)中马弗炉内的气氛为氮气;

进一步地,所述步骤(2)中含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂、粘结剂的质量比为80-90:5-10:5-10;

本发明提供一种锂离子超级电容器的制备工艺流程如下:

(1)将活性炭或者石墨烯正极材料、导电剂、粘结剂按照90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在正极集流体铝箔上,烘干后得到正极片。

[0011] (2)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂、粘结剂按照80-90:5-10:5-10的质量比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯材料涂层正极片。

[0012] (3)将石墨或者硬炭负极材料、导电剂、粘结剂按照90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔箔上,烘干后得到负极片。

[0013] (4)按照通常锂离子电池的制备工艺将负极片、隔膜和正极片通过叠层的方式组成电芯,然后在电池壳内注入电解液,注入的电解液为1mol/L LiPF_6 的DOL-DME 溶液(DOL和DME 的体积比为1:1),封口,得到锂离子超级电容器。

[0014] 采用本发明正极材料制备锂离子超级电容器的工艺为通用的锂离子电池制备工艺,大大简化了锂离子超级电容器的制备工艺。

[0015] 本发明制备的含有醇基锂的石墨烯材料涂层的正极片用作锂离子超级电容器正极片时,含有醇基锂的石墨烯材料涂层提供锂源,在首次充电时锂离子脱出醇基锂插入到石墨负极中,从而拉低负极电位,因此负极中不需要采用金属锂片或者复杂的预嵌锂工艺;同时石墨烯在正极也可以充当正极活性材料,提高正极的容量。

[0016] 本发明具有如下有益效果:(1)含有醇基锂的石墨烯材料涂层的正极片为锂离子超级电容器的正极使负极不需要再加入锂片或者复杂的预嵌锂工艺,简化了制备工艺,降低了成本。

[0017]

附图说明

[0018] 图1是本发明锂离子超级电容器正极片结构示意图。

[0019] 图中,1—集流体,2—活性材料正极片,3—含有醇基锂的石墨烯材料涂层正极片。

[0020]

具体实施方式

[0021] 下面结合附图,对本发明的较优的实施例作进一步的详细说明:

实施例1

(1)将氧化石墨和 Li_2CO_3 按质量比50:1的比例混合,混合均匀后放入氮气保护的马弗炉内200℃反应6h,得到含有醇基锂的石墨烯材料。

[0022] (2)将活性炭材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在正极集流体1铝箔上,烘干后得到正极片。

[0023] (3)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比80: 10: 10的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片上,烘干后得到含有醇

基锂的石墨烯材料涂层正极片3。

[0024] (4)将石墨负极材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔箔上,烘干后得到负极片。

[0025] (5)按照通常锂离子电池的制备工艺将负极片、隔膜和正极片通过叠层的方式组成电芯,然后在电池壳内注入电解液,注入的电解液为1mol/L LiPF_6 的DOL-DME 溶液(DOL和DME 的体积比为1:1),封口,得到锂离子超级电容器。

[0026]

实施例2

(1)将氧化石墨和 Li_2CO_3 按质量比10:1的比例混合,混合均匀后放入氮气保护的马弗炉内600℃反应1h,得到含有醇基锂的石墨烯材料。

[0027] (2)将活性炭材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在正极集流体1铝箔上,烘干后得到正极片。

[0028] (3)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照90:5:5的质量比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片2上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯材料涂层正极片3。

[0029] (4)将硬炭负极材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔箔上,烘干后得到负极片。

[0030] (5)按照通常锂离子电池的制备工艺将负极片、隔膜和正极片通过叠层的方式组成电芯,然后在电池壳内注入电解液,注入的电解液为1mol/L LiPF_6 的DOL-DME 溶液(DOL和DME 的体积比为1:1),封口,得到锂离子超级电容器。

[0031] 实施例3

(1)将氧化石墨和 Li_2CO_3 按质量比20:1的比例混合,混合均匀后放入氮气保护的马弗炉内300℃反应5h,得到含有醇基锂的石墨烯材料。

[0032] (2)将活性炭材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在正极集流体1铝箔上,烘干后得到正极片。

[0033] (3)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照85:7:8的质量比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片2上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯材料涂层正极片3。

[0034] (4)将石墨负极材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔箔上,烘干后得到负极片。

[0035] (5)按照通常锂离子电池的制备工艺将负极片、隔膜和正极片通过叠层的方式组成电芯,然后在电池壳内注入电解液,注入的电解液为1mol/L LiPF_6 的DOL-DME 溶液(DOL和DME 的体积比为1:1),封口,得到锂离子超级电容器。

[0036]

实施例4

(1)将氧化石墨和 Li_2CO_3 按质量比30:1的比例混合,混合均匀后放入氮气保护的马弗炉内400℃反应2h,得到含有醇基锂的石墨烯材料。

[0037] (2)将活性炭材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在正极集流体1铝箔上,烘干后得到正极片。

[0038] (3)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比82:9:9的质量比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片2上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯材料涂层正极片3。

[0039] (4)将硬炭负极材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔箔上,烘干后得到负极片。

[0040] (5)按照通常锂离子电池的制备工艺将负极片、隔膜和正极片通过叠层的方式组成电芯,然后在电池壳内注入电解液,注入的电解液为1mol/L LiPF_6 的DOL-DME 溶液(DOL和DME 的体积比为1:1),封口,得到锂离子超级电容器。

[0041]

实施例5

(1)将氧化石墨和 Li_2CO_3 按质量比40:1的比例混合,混合均匀后放入氮气保护的马弗炉内500℃反应4h,得到含有醇基锂的石墨烯材料。

[0042] (2)将活性炭材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在正极集流体1铝箔上,烘干后得到正极片。

[0043] (3)将含有醇基锂的石墨烯材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照88:6:6的质量比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在含有活性材料正极片2上,烘干后得到含有醇基锂的石墨烯材料涂层正极片3。

[0044] (4)将石墨负极材料、导电剂科琴黑、粘结剂PVDF按照质量比90:5:5的比例加入到NMP中混合成浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔箔上,烘干后得到负极片。

[0045] (5)按照通常锂离子电池的制备工艺将负极片、隔膜和正极片通过叠层的方式组成电芯,然后在电池壳内注入电解液,注入的电解液为1mol/L LiPF_6 的DOL-DME 溶液(DOL和DME 的体积比为1:1),封口,得到锂离子超级电容器。

[0046] 其效果如表1所示,由表1可知:本发明制备的锂离子超级电容器能量密度达到了44.8-47.1 wh/kg,达到了常用锂离子超级电容器的能量密度水平。

[0047] 表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
能量密度(wh/kg)	45.2	46.4	47.1	44.8	46

以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

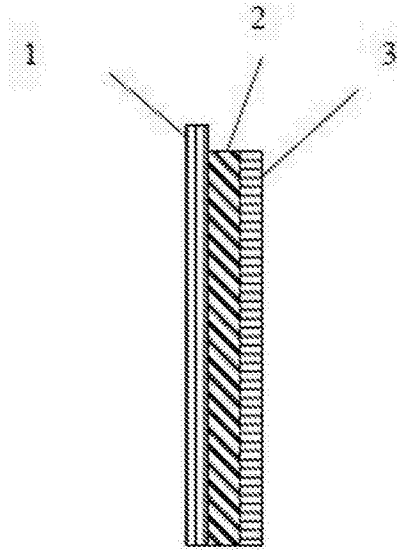


图1