



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112216874 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(21) 申请号 202011090965.6

(22) 申请日 2020.10.13

(71) 申请人 深圳中科瑞能实业有限公司
地址 518000 广东省深圳市南山区桃源街
道学苑大道田寮工业区A9栋808

(72) 发明人 赵敏

(74) 专利代理机构 深圳市精英专利事务所
44242

代理人 李莹

(51) Int. Cl.

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0564 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

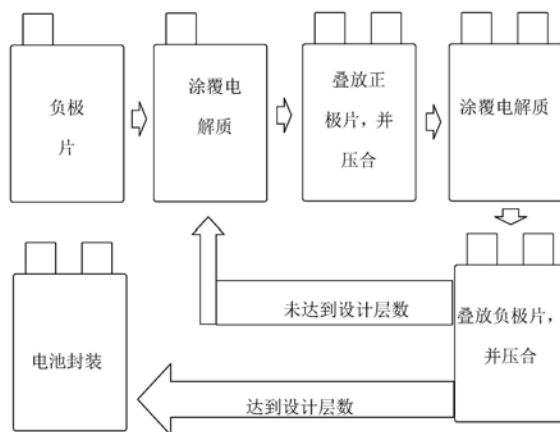
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种全固态电池的制备工艺

(57) 摘要

本发明提供一种全固态电池的制备工艺,包括以下步骤:S1:在一负极片上涂布熔融的电解质混合物形成第一电解质层;S2:将一正极片叠放在所述第一电解质层上,施加第一压力压合后,在所述正极片上涂布熔融的所述电解质混合物形成第二电解质层;S3:将另一负极片叠放在所述第二电解质层上,施加第二压力压合;S4:在步骤S3中所叠放的负极片上,重复步骤S1至S3的操作,重复次数为N,得到全固态电池,其中,N为整数, $N \geq 0$;所述电解质混合物由以下重量百分比含量的成分混合构成:30~70%PEO、10~40%LiTFSI、4~10%PEG、4~10%PVDF、0~25%氧化物固态电解质、0~25%硫化物固态电解质。电解质混合物不易引入水分,降低工艺流程管控成本,制得的固态电池的界面阻抗低,电池内阻小。



1. 一种全固态电池的制备工艺,其特征在于,包括以下步骤:

S1:在一负极片上涂布熔融的电解质混合物形成第一电解质层;

S2:将一正极片叠放在所述第一电解质层上,施加第一压力压合后,在所述正极片上涂布熔融的所述电解质混合物形成第二电解质层;

S3:将另一负极片叠放在所述第二电解质层上,施加第二压力压合;

S4:在步骤S3中所叠放的负极片上,重复步骤S1至S3的操作,重复次数为N,得到全固态电池,其中,N为整数, $N \geq 0$;

所述电解质混合物由以下重量百分比含量的成分混合构成:30~70%聚氧化乙烯、10~40%LiTFSI、4~10%聚乙二醇、4~10%聚偏氟乙烯、0~25%氧化物固态电解质、0~25%硫化物固态电解质。

2. 如权利要求1所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,所述电解质混合物在165-200°C的真空条件下搅拌加热至熔融状态。

3. 如权利要求2所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,搅拌的公转速度为15-50rpm,搅拌的自转速度为1000-5000rpm,搅拌加热的时间为1-6h;完全熔融后还需要在真空条件下恒温静置1.5-2.5h,使所述电解质混合物的粘度保持在7000-40000Pa·s范围内后涂布。

4. 如权利要求3所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,在搅拌加热前,所述电解质混合物先在公转速度为15-50rpm、自转速度为1000-5000rpm的真空条件下干混1-6h。

5. 如权利要求3所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,在搅拌加热前,所述电解质混合物先通过球磨的方式在真空条件下干混1-6h。

6. 如权利要求1至5任一所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,采用刮刀涂覆或挤压涂覆的方式进行涂布熔融的电解质混合物,所述第一电解质层的涂布厚度为10-20 μm ,涂布完成后立刻叠放正极片;所述第二电解质层的涂布厚度为10-20 μm ,涂布完成后立刻叠放负极片。

7. 如权利要求6所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,所述第一压力为5-100N/cm²,所述第一电解质层被压至6-18 μm ,压合完成后立刻快速冷却;所述第二压力为5-100N/cm²,所述第二电解质层被压至6-18 μm ,压合完成后立刻快速冷却。

8. 如权利要求1所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,所述负极片由负极浆料涂布在集流体上后经过辊压制片形成;所述负极浆料由负极固态成分和NMP溶剂组成,固含量为30-60%;所述负极固态成分由以下重量百分比含量的组分组成:80~95%负极活性物质、1~5%LiTFSI、0.5~3%CNT、1~5%纳米级氧化物固态电解质、1~5%SP和2~5%PVDF;所述正极片由正极浆料涂布在集流体上后经过辊压制片形成;所述正极浆料由正极固态成分和NMP溶剂组成,固含量为30-60%;所述正极固态成分由以下重量百分比含量的组分组成:80~95%正极活性物质、1~5%LiTFSI、0.5~3%CNT、1~5%纳米级氧化物固态电解质、0~5%PEO、1~5%SP、2~5%PVDF。

9. 如权利要求8所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,所述负极活性物质为金属锂箔、石墨、钛酸锂中的一种,所述正极活性物质为NCM、NCA、LCO、LFP、LMO中的一种;所述纳米级氧化物固态电解质为LLZTO、LZTO、NASICON、LLTO中的一种或几种。

10. 如权利要求1所述的全固态电池的制备工艺,其特征在于,在所述步骤S4中,叠片完

成后还经过封装,所得到的全固态电池最后经过容量检测、电压内阻检测和自放电检测,检测合格后即可入库。

一种全固态电池的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及固态电池技术领域,尤其是指一种全固态电池的制备工艺。

背景技术

[0002] 固态电池是具有高能量密度、高安全性等特点,是未来锂电池的发展方向。

[0003] 现有的固态电池的正负极制造工艺都是沿用传统的液态锂电池的正负极制造工艺进行,只是在配方上做了一些改动。与传统液态锂电池的工艺相比,多出来了固态电解质的制备工艺,即现有的固态电池的工艺路线图的简易图如图1所示。

[0004] 固态电池现阶段面临很多技术难点。例如,固态电解质与极片界面阻抗高,严重影响电池性能。目前,公开资料显示有不少改善固体电池界面性能的文资料。例如,1) 利用微波、声波、超声波等方式对固体电解质表面与电极表面加热融化促进界面融合,从而减少电池界面阻抗;2) 使用聚氧化乙烯溶液注入电极与固体电解质之间来改善界面性能。

[0005] 但采用图1所示的工艺路线依然具有有以下几点缺点:1) 电解质制备采用溶剂分散混料的方式进行,工序繁琐,需要多次开罐加料并调节粘度,而固态电解质对水分敏感,此种混料方式容易引入水分,管控成本高;2) 固态电解质浆料需要通过涂布的工艺方式涂覆在正负极的单面上,正负极的另一面无电解质涂覆,这样组装的电池无电解质面界面阻抗较大,对电池性能影响较大,后续虽然有夹具热压工序,但改善有限;3) 整个电池制造工序流程增加了电解质在极片上涂布工序,管控项增多,而且,该工艺流程对软包电池相对有利,但对硬壳电池无法使用,局限性较高无法通用;4) 在固体电池制作的基础上还需增加了改善固体电池界面的界面处理工序,工艺相对繁琐。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是:通过改进并简化全固态电池的制备工艺,减少电池界面阻抗。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:

[0008] 一种全固态电池的制备工艺,包括以下步骤:

[0009] S1:在一负极片上涂布熔融的电解质混合物形成第一电解质层;

[0010] S2:将一正极片叠放在所述第一电解质层上,施加第一压力压合后,在所述正极片上涂布熔融的所述电解质混合物形成第二电解质层;

[0011] S3:将另一负极片叠放在所述第二电解质层上,施加第二压力压合;

[0012] S4:在步骤S3中所叠放的负极片上,重复步骤S1至S3的操作,重复次数为N,得到全固态电池,其中,N为整数, $N \geq 0$;

[0013] 所述电解质混合物由以下重量百分比含量的成分混合构成:30~70%聚氧化乙烯、10~40%LiTFSI、4~10%聚乙二醇、4~10%聚偏氟乙烯、0~25%氧化物固态电解质、0~25%硫化物固态电解质。

[0014] 进一步地,所述电解质混合物在165-200℃的真空条件下搅拌加热至熔融状态。

[0015] 进一步地,搅拌的公转速度为15-50rpm,搅拌的自转速度为1000-5000rpm,搅拌加热的时间为1-6h;完全熔融后还需要在真空条件下恒温静置1.5-2.5h,使所述电解质混合物的粘度保持在7000-40000Pa·s范围内后涂布。

[0016] 进一步地,在搅拌加热前,所述电解质混合物先在公转速度为15-50rpm、自转速度为1000-5000rpm的真空条件下干混1-6h。

[0017] 或进一步地,在搅拌加热前,所述电解质混合物先通过球磨的方式在真空条件下干混1-6h。

[0018] 进一步地,采用刮刀涂覆或挤压涂覆的方式进行涂布熔融的电解质混合物,所述第一电解质层的涂布厚度为10-20 μm ,涂布完成后立刻叠放正极片;所述第二电解质层的涂布厚度为10-20 μm ,涂布完成后立刻叠放负极片。

[0019] 进一步地,所述第一压力为5-100N/cm²,所述第一电解质层被压至6-18 μm ,压合完成后立刻快速冷却;所述第二压力为5-100N/cm²,所述第二电解质层被压至6-18 μm ,压合完成后立刻快速冷却。

[0020] 进一步地,所述负极片由负极浆料涂布在集流体上后经过辊压制片形成;所述负极浆料由负极固态成分和NMP溶剂组成,固含量为30-60%;所述负极固态成分由以下重量百分比含量的组分组成:80~95%负极活性物质、1~5%LiTFSI、0.5~3%CNT、1~5%纳米级氧化物固态电解质、1~5%SP和2~5%PVDF;所述正极片由正极浆料涂布在集流体上后经过辊压制片形成;所述正极浆料由正极固态成分和NMP溶剂组成,固含量为30-60%;所述正极固态成分由以下重量百分比含量的组分组成:80~95%正极活性物质、1~5%LiTFSI、0.5~3%CNT、1~5%纳米级氧化物固态电解质、0~5%PEO、1~5%SP和2~5%PVDF。

[0021] 进一步地,所述负极活性物质为金属锂箔、石墨、钛酸锂中的一种,所述正极活性物质为NCM、NCA、LCO、LFP、LMO中的一种;所述纳米级氧化物固态电解质为LLZTO、LZTO、NASICON、LLTO中的一种或几种。

[0022] 进一步地,在所述步骤S4中,叠片完成后还经过封装,所得到的全固态电池最后经过容量检测、电压内阻检测和自放电检测,检测合格后即可入库。

[0023] 本发明的有益效果在于:电解质混合物需要在高于水沸点的温度下才能处于熔融状态,故熔融状态的电解质混合物不易引入水分,降低工艺流程管控成本。在电解质混合物熔融状态时,正极片和负极片通过电解质混合物贴合,可以有效地降低正极片、负极片和电解质之间的界面阻抗。

附图说明

[0024] 下面结合附图详述本发明的具体结构

[0025] 图1为现有的固态电池的工艺路线图;

[0026] 图2为本发明的一种全固态电池的制备工艺的总的工艺路线图;

[0027] 图3为本发明的一种全固态电池的制备工艺的叠片流程图。

具体实施方式

[0028] 以下实施例中,NCM为镍钴锰酸锂;NCA为镍钴铝酸锂;LCO为钴酸锂;LFP为磷酸铁锂;LMO为锰酸锂;NASICON为钠离子导体;LLZTO为锂镧锆钽氧离子导体;LZTO为锂镧锆氧离

子导体;LLTO为钛酸镧锂;PVDF为聚偏氟乙烯;NMP为N-甲基吡咯烷酮;SP为Super-P;PEO为聚氧化乙烯;LiTFSI为双三氟甲烷磺酰亚胺锂;PEG为聚乙二醇;CNT为碳纳米管导电剂。

[0029] 根据本发明的技术内容、构造特征、所实现目的及效果的具体实施方式并配合附图对本发明详予进一步说明。

[0030] 实施例1

[0031] 请参阅图2以及图3,一种全固态电池的制备工艺,包括以下步骤:

[0032] S1:在一负极片上涂布熔融的电解质混合物形成第一电解质层;

[0033] S2:将一正极片叠放在所述第一电解质层上,施加第一压力压合后,在所述正极片上涂布熔融的所述电解质混合物形成第二电解质层;

[0034] S3:将另一负极片叠放在所述第二电解质层上,施加第二压力压合;

[0035] S4:在步骤S3中所叠放的负极片上,重复步骤S1至S3的操作,重复次数为N,封装得到全固态电池,最后经过容量检测、电压内阻检测和自放电检测,检测合格后即可入库;其中,N为整数, $N \geq 0$;

[0036] 所述电解质混合物由以下重量百分比含量的成分混合构成:30~70%聚氧化乙烯、10~40%LiTFSI、4~10%聚乙二醇、4~10%聚偏氟乙烯、0~25%氧化物固态电解质、0~25%硫化物固态电解质。

[0037] 电解质混合物需要在高于水沸点的温度下才能处于熔融状态,故熔融状态的电解质混合物不易引入水分,降低工艺流程管控成本。在电解质混合物熔融状态时,正极片和负极片通过电解质混合物贴合,可以有效地降低正极片、负极片和电解质之间的界面阻抗。

[0038] 实施例2

[0039] 在上述实施例1的基础上,先在公转速度为15-50rpm、自转速度为1000-5000rpm的真空条件下将所述电解质混合物进行干混,混合时间为1-6h;然后在保持公转速度为15-50rpm、自转速度为1000-5000rpm的真空条件下,升温至165-200℃将所述电解质混合物搅拌加热至熔融状态,搅拌加热的时间为1-6h;电解质混合物完全熔融后,停止搅拌,继续在真空条件下恒温静置1.5-2.5h。当所述电解质混合物的粘度保持在7000-40000Pa·s范围内时,将所述电解质混合物涂布至正极片或负极片上。

[0040] 电解质混合物采用干混+熔融真空搅拌工艺混合,熔融温度高于水的沸点,并且全程抽真空,电解质混合物的水分得到很好的管控,且方法简单。干混后,电解质混合物更易于均衡熔融,熔融的电解质混合物整体的均一性。

[0041] 实施例3

[0042] 在上述实施例1的基础上,先在真空条件下对所述电解质混合物进行球磨干混,混合时间为1-6h;然后在公转速度为15-50rpm、自转速度为1000-5000rpm的真空条件下,升温至165-200℃将所述电解质混合物搅拌加热至熔融状态,搅拌加热的时间为1-6h;电解质混合物完全熔融后,停止搅拌,继续在真空条件下恒温静置1.5-2.5h。当所述电解质混合物的粘度保持在7000-40000Pa·s范围内时,将所述电解质混合物涂布至正极片或负极片上。

[0043] 电解质混合物采用干混+熔融真空搅拌工艺混合,熔融温度高于水的沸点,并且全程抽真空,电解质混合物的水分得到很好的管控,且方法简单。干混后,电解质混合物更易于均衡熔融,熔融的电解质混合物整体的均一性。

[0044] 实施例4

[0045] 在上述实施例的基础上,采用刮刀涂覆或挤压涂覆的方式进行涂布熔融的电解质混合物,所述第一电解质层的涂布厚度为10-20 μm ,涂布完成后立刻叠放正极片;所述第二电解质层的涂布厚度为10-20 μm ,涂布完成后立刻叠放负极片。所述第一压力为5-100N/ cm^2 ,所述第一电解质层被压至6-18 μm ,压合完成后立刻快速冷却;所述第二压力为5-100N/ cm^2 ,所述第二电解质层被压至6-18 μm ,压合完成后立刻快速冷却。

[0046] 采用挤压刮刀涂覆可以很好的管控电解质混合物的涂覆厚度,同时可以很好地实现全自动化生产,减少大型涂布机的使用台数,降低了场地的使用面积,降低生产过程中的能耗。涂布前,电解质混合物全程处于真空环境中,且处于熔融状态,不会引入水分。

[0047] 实施例5

[0048] 在上述实施例的基础上,所述负极片由负极浆料涂布在集流体上后经过辊压制片形成;所述负极浆料由负极固态成分和NMP溶剂组成,固含量为30-60%;所述负极固态成分由以下重量百分比含量的组分组成:80~95%负极活性物质、1~5%LiTFSI、0.5~3%CNT、1~5%纳米级氧化物固态电解质、1~5%SP和2~5%PVDF;所述正极片由正极浆料涂布在集流体上后经过辊压制片形成;所述正极浆料由正极固态成分和NMP溶剂组成,固含量为30-60%;所述正极固态成分由以下重量百分比含量的组分组成:80~95%正极活性物质、1~5%LiTFSI、0.5~3%CNT、1~5%纳米级氧化物固态电解质、0~5%PEO、1~5%SP、2~5%PVDF。所述负极活性物质为金属锂箔、石墨、钛酸锂中的一种,所述正极活性物质为NCM、NCA、LCO、LFP、LMO中的一种;所述纳米级氧化物固态电解质为LLZTO、LZTO、NASICON、LLTO中的一种或几种。

[0049] 为进一步说明本发明的技术方案,根据以下试验例制作规格为60Ah的固态电池并进行测试说明,测试结果如表1所示:

[0050] 60Ah固态电池(其电芯含正极片42片、负极片43片)制作步骤:

[0051] (1) 正极浆料的制作:按照质量百分比组分称量得到正极固态成分:90.0% NCM523、2.0%双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、1.0%碳纳米管导电剂(CNT)、2.0%纳米级氧化物固态电解质(LLZTO)、1.0%SP和4%PVDF;往正极固态成分中加入NMP溶剂分散,得到固含量50.0%的正极浆料;

[0052] (2) 负极浆料的制作:按照质量百分比组分称量得到负极固态成分:90.0%石墨、2.0%双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、1.0%碳纳米管导电剂(CNT)、2.0%纳米级氧化物固态电解质(LLZTO)、1.0%SP和4%PVDF;往负极固态成分中加入NMP溶剂分散,得到固含量50%的负极浆料;

[0053] (3) 涂布:将正极浆料、负极浆料分别涂布到集流体上。涂布完成时,集流体表面的正极浆料涂层的密度为18.0 mg/cm^3 ,集流体表面的负极浆料涂层的密度为8.47 mg/cm^3 ,负极过量比为1.1;

[0054] (4) 辊压制片:按照正极压实密度3.2 g/cm^3 ,负极片压实密度1.4 g/cm^3 ,分别将正极浆料涂层和负极浆料涂层辊压至工艺设计厚度,最后裁切得到正极片和负极片,待用。其中,正极片的尺寸为200.0 \times 143.2mm,负极片的尺寸为202.0 \times 145.2mm。

[0055] (5) 按照表1的组分含量配制电解质混合物,在公转速度30rpm、自传速率4000rpm、-0.08Mpa以下真空度条件下,干混4h;保持公转速度30rpm、自传速率4000rpm、-0.08Mpa以下真空度条件下,将电解质混合物加热至表1所示的设定的加热温度,搅拌加热

4h;停止搅拌,在-0.08Mpa以下真空度条件以及表1所示的设定的加热温度恒温静置,测试电解质混合物粘度,结果如表1所示。

[0056] 表1电池内阻测试结果

组分	PEO (%)	LiTFSI (%)	PEG (%)	PVDF (%)	ZZTLO (%)	加热温度(°C)	粘度值 (Pa·s)	电池内阻(mΩ)
试验例 1	65	25	5	5	0	145	10050	0.96
试验例 2	60	35	5	5	0	145	17000	0.92
试验例 3	45	35	5	5	10	175	26000	0.86
试验例 4	35	35	5	5	20	200	39000	0.84

[0058] (6)用高压将熔融的电解质混合物挤出并刮涂在一负极片上,控制第一电解质层的涂布厚度为18μm,叠放一正极片,并对正极片面上施加一个90N/cm²的压力,将第一电解质层的厚度控制在16μm,并控制公差±2μm;快速冷却;在所述正极片表面上刮涂电解质混合物,控制第二电解质层厚度为18μm;叠放另一负极片,并在负极片面上施加一个90N/cm²的压力,控制第二电解质层的厚度在16μm,并控制公差±2μm;快速冷却。

[0059] (7)循环操作步骤(6)至设计叠层数,封装后得到试验例1-4的共四种固态电池,测量相应的电池内阻,结果如表1所示。

[0060] 从表1的数据可知,采用本申请的工艺可以有效地降低固态电池中的正极片、负极片和电解质之间的界面阻抗,使固态电池内阻小。

[0061] 综上所述,本发明提供了一种全固态电池的制备工艺,可避免在电解质混料阶段引入水分问题;降低固态电池界面阻抗、降低电池内阻、提高电池性能;电池在叠芯组装的过程中压合,不再限制于软壳电池,硬壳电池也可使用;相对于传统的工艺中,减少了分别在正极片、负极片上涂覆电解质的工序,将电解质混合物涂覆和电芯组装在同一过程中,进而可实现设备一体化,涂布机的投入量降低了50%,大大的降低了设备投入成本、场地投入成本、能耗投入成本。

[0062] 此处第一、第二……只代表其名称的区分,不代表它们的重要程度和位置有什么不同。

[0063] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

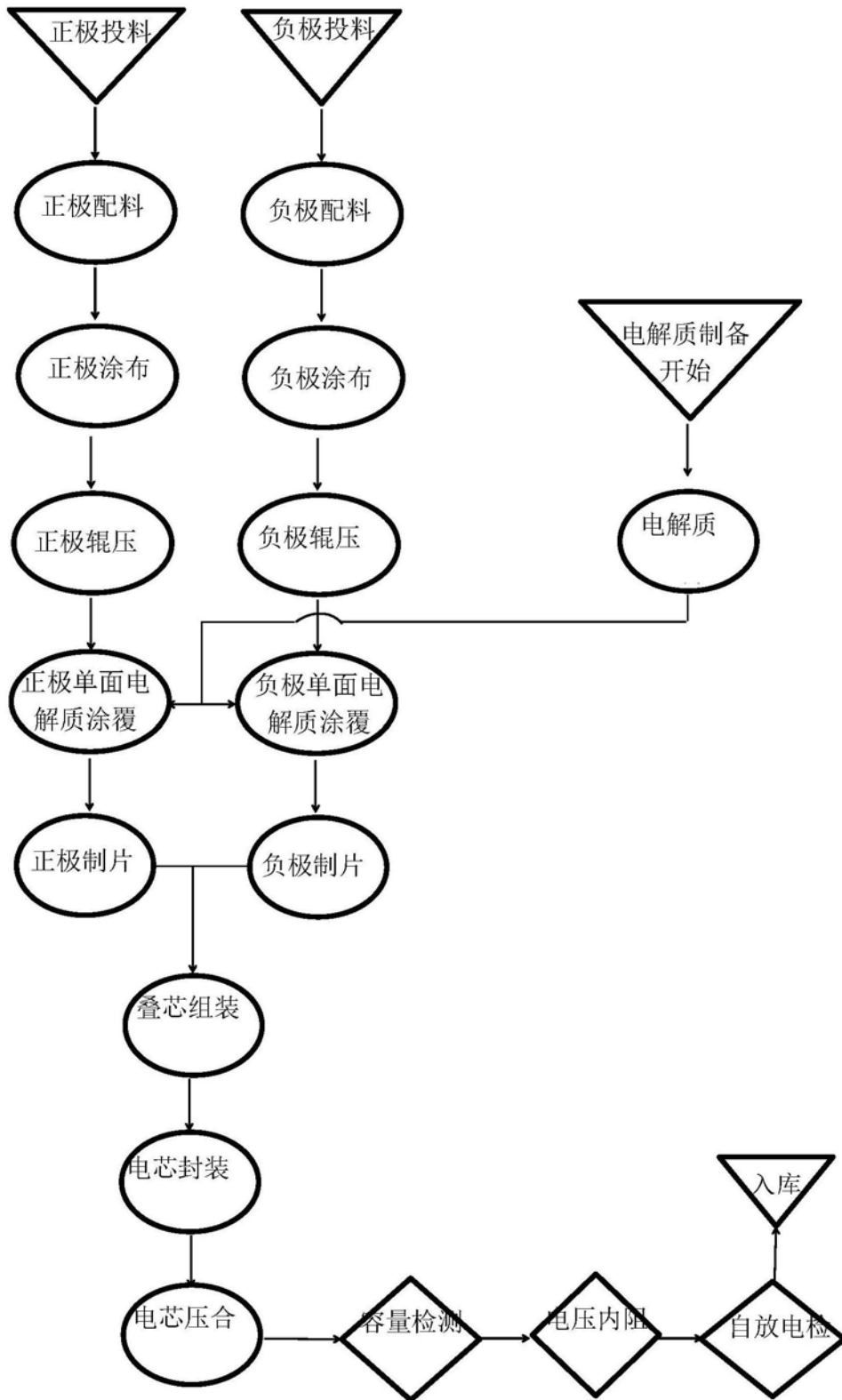


图1

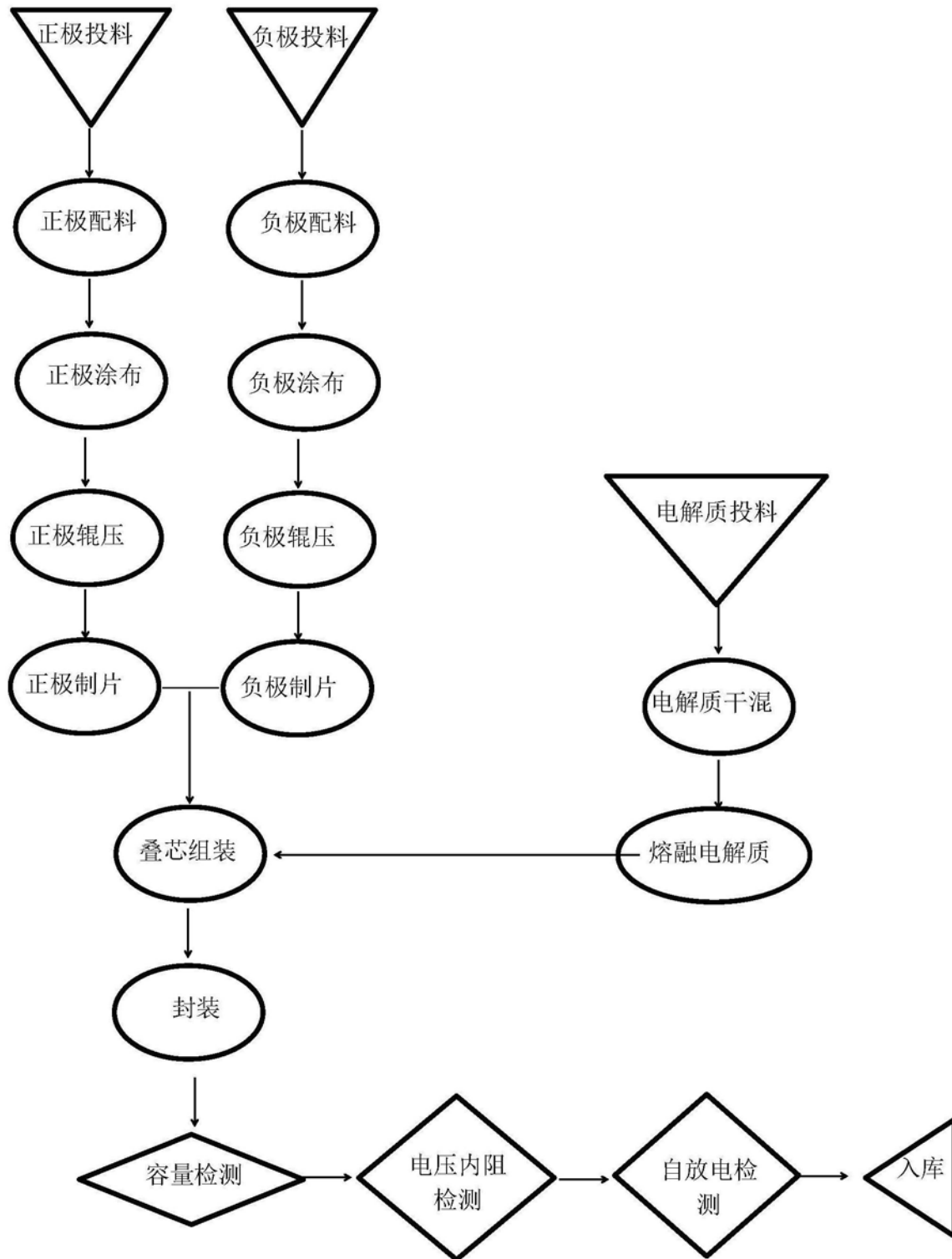


图2

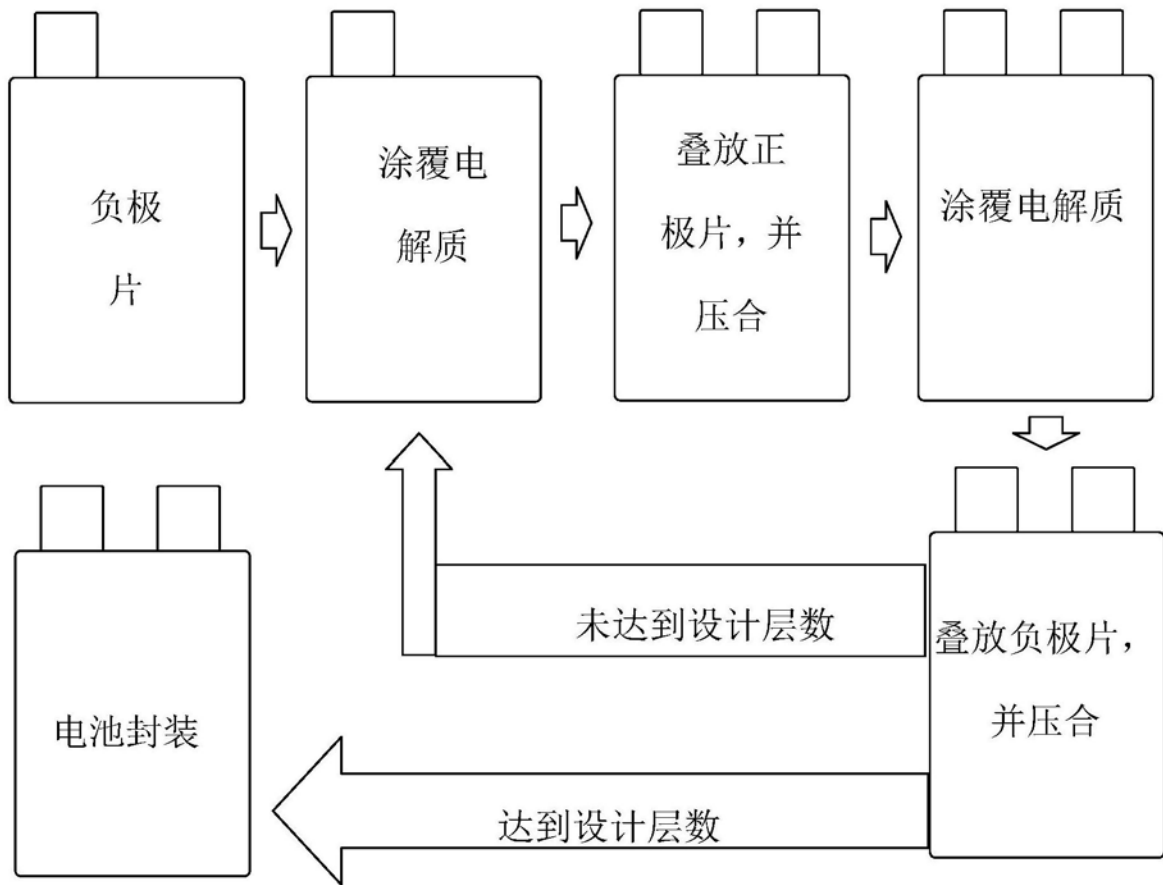


图3