



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112952036 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(21) 申请号 202110339502.7

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.30

H01M 4/583 (2010.01)

(71) 申请人 合肥国轩高科动力能源有限公司
地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(72) 发明人 李丽 张贺

(74) 专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通
合伙) 34115

代理人 张梦媚

(51) Int. Cl.

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种预锂化负极片及其制作工艺以及锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种预锂化负极片及其制作工艺以及锂离子电池,该预锂化负极片包括负极集流体;设于所述负极集流体表面的第一负极膜层;以及第二负极膜层,所述第二负极膜层设于所述第一负极膜层的表面。其中,第一负极膜层中含有锂粉,第二负极膜层中不含有锂粉,该预锂化负极片的预锂化程度可控,且锂粉被第二负极膜层保护,生产中安全可靠,易于工业化。



1. 一种预锂化负极片,其特征在于,其包括:
负极集流体;
设于所述负极集流体表面的第一负极膜层,所述第一负极膜层含有锂粉;
以及第二负极膜层,所述第二负极膜层设于所述第一负极膜层的表面,且所述第二负极膜层不含有锂粉。
2. 如权利要求1所述的预锂化负极片,其特征在于,所述负极集流体选自铜箔。
3. 如权利要求1所述的预锂化负极片,其特征在于,所述第一负极膜层由固含量不低于90%的第一负极浆料挤出成型,其中,所述第一负极浆料由锂粉、负极活性物质、粘结剂和导电浆料混合制成;
所述第二负极膜层由固含量不低于90%的第二负极浆料挤出成型,其中,所述第二负极浆料由所述负极活性物质、所述粘结剂和所述导电浆料混合制成。
4. 如权利要求3所述的预锂化负极片,其特征在于,所述负极活性物质选自石墨、中间相碳微球、石墨烯、碳纳米管、活性炭、硬碳、硅、硅碳中的至少一种。
5. 如权利要求1所述的预锂化负极片,其特征在于,所述第一负极膜层的总厚度为所述预锂化负极片总厚度的80%以上。
6. 一种预锂化负极片的制作工艺,其特征在于,包括以下步骤:
提供负极集流体;
将负极活性物质、粘结剂、导电浆料和锂粉充分搅拌混合均匀,获得固含量不低于90%的第一负极浆料,将所述第一负极浆料挤出成型,获得第一负极膜层;
将所述负极活性物质、所述粘结剂和所述导电浆料充分搅拌混合均匀,获得固含量不低于90%的第二负极浆料,将所述第二负极浆料挤出成型,获得第二负极膜层;
将所述第一负极膜层设于所述负极集流体的表面,辊压,获得负极片半成品;
将所述第二负极膜层设于所述负极片半成品的表面,辊压,获得预锂化负极片。
7. 如权利要求6所述的制作工艺,其特征在于,所述负极活性物质选自石墨、中间相碳微球、石墨烯、碳纳米管、活性炭、硬碳、硅、硅碳中的至少一种。
8. 如权利要求6所述的制作工艺,其特征在于,在所述获得负极片半成品、所述获得预锂化负极片的步骤中,辊压温度均为80~120℃,且两个步骤的辊压连续完成。
9. 如权利要求6所述的制作工艺,其特征在于,所述制作工艺的工作环境露点低于-40℃。
10. 一种锂离子电池,其包括正极片、负极片、隔膜以及电解液组装而成,其特征在于,所述负极片为权利要求1-5任一项所述的预锂化负极片。

一种预锂化负极片及其制作工艺以及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种预锂化负极片及其制作工艺,还涉及一种由该预锂化负极片制成的锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着新能源的发展,锂离子电池作为一种清洁、方便的的储能装置应用越来越广泛,然而当前锂离子电池性能还未达到人们的需求。电池性能的提升是一份系统性工作,正、负极材料、隔膜、电解液作为锂离子电池的四大关键材料,成为提高电池性能主要的研究方向。

[0003] 其中,常见的负极材料以人造石墨为主流,高性能、长续航的动力电池对负极材料提出了更为严苛的要求,传统的人造石墨在目前电池技术下,表现出明显不足,克容量上限限制着电池容量。此外,负极材料在实际生产过程中也存在着首次充放电时消耗电解液中大量的锂,导致电池容量低等问题,具体的说,首次循环中,在石墨负极表面形成SEI膜,进而导致5%~15%的首次不可逆容量损耗,高容量硅基材料损失有15%~35%。为了解决上述问题,目前主要是采用预锂化技术以提高锂离子电池的可逆循环容量,活性锂补偿技术得到了广泛的关注。通过预锂化技术可以补偿电极材料在首次循环中不可逆锂的损耗,用于形成负极表面SEI膜,以达到提高锂电池的可逆循环容量。

[0004] 传统的预锂化方式主要有:负极补锂、正极补锂、隔膜补锂、铜箔补锂、三电极补锂、电解补锂液等。负极预锂化的原理是通过将负极材料与金属锂或其他含锂化合物物理接触,利用二者间自发的电化学反应形成SEI膜,可以补偿负极由SEI膜形成导致的不可逆容量损失,减少正极活性锂的不可逆消耗,从而提高电池容量。采用较多的方案是采用FMC公司生产的稳定锂金属粉末(Stabilized lithium metal powder,SLMP)与负极接触,主要是通过合浆的过程中混合加入,或者在负极极片表面涂覆两种工艺。SLMP比容量较高,达3600mAh/g,其表面包覆有2%~5%的碳酸锂(Li_2CO_3)薄层,因此可以在干燥的空气中稳定存在和使用。但该技术方案中的碳酸锂(Li_2CO_3)薄层在极片制造过程中会破损,内部锂与空气接触易发生火灾。此外锂片补锂也经常采用,其是直接将锂片压在负极片的表面,在电解液中,负极与锂片直接接触,由于电势差电子自发地向负极移动,伴随着 Li^+ 在负极的嵌入,但由于锂箔贴在负极材料表面,导致其预锂化的程度很难控制,如不充分的锂化,不能充分提高首次库伦效率;而补锂过度,可能会在负极表面形成金属锂。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明有必要提供一种预锂化负极片及其制作工艺以及锂离子电池,该预锂化负极片的预锂化程度可进行调整,注液后形成SEI膜,无需额外的预锂化设备,锂粉被第二负极膜层保护,生产中安全可靠,且可在合浆工序中省去CMC并减少溶剂的使用,降低生产成本,易于工业化。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

- [0007] 本发明首先提供了一种预锂化负极片,其包括:
- [0008] 负极集流体;
- [0009] 设于所述负极集流体表面的第一负极膜层,所述第一负极膜层含有锂粉;
- [0010] 以及第二负极膜层,所述第二负极膜层设于所述第一负极膜层的表面,且所述第二负极膜层不含有锂粉。
- [0011] 进一步的,所述负极集流体选自铜箔。
- [0012] 进一步的,所述第一负极膜层由固含量不低于90%的第一负极浆料挤出成型,其中,所述第一负极浆料由锂粉、负极活性物质、粘结剂和导电浆料混合制成;
- [0013] 所述第二负极膜层由固含量不低于90%的第二负极浆料挤出成型,其中,所述第二负极浆料由所述负极活性物质、所述粘结剂和所述导电浆料混合制成。
- [0014] 进一步的,所述负极活性物质选自石墨、中间相碳微球、石墨烯、碳纳米管、活性炭、硬碳、硅、硅碳中的至少一种。
- [0015] 进一步的,所述第一负极膜层的总厚度为所述预锂化负极片总厚度的80%以上。
- [0016] 本发明还提供了一种预锂化负极片的制作工艺,包括以下步骤:
- [0017] 提供负极集流体;
- [0018] 将负极活性物质、粘结剂、导电浆料和锂粉充分搅拌混合均匀,获得固含量不低于90%的第一负极浆料,将所述第一负极浆料挤出成型,获得第一负极膜层;
- [0019] 将所述负极活性物质、所述粘结剂和所述导电浆料充分搅拌混合均匀,获得固含量不低于90%的第二负极浆料,将所述第二负极浆料挤出成型,获得第二负极膜层;
- [0020] 将所述第一负极膜层设于所述负极集流体的表面,辊压,获得负极片半成品;
- [0021] 将所述第二负极膜层设于所述负极片半成品的表面,辊压,获得预锂化负极片。
- [0022] 进一步的,所述负极活性物质选自石墨、中间相碳微球、石墨烯、碳纳米管、活性炭、硬碳、硅、硅碳中的至少一种。
- [0023] 进一步的,在所述获得负极片半成品、所述获得预锂化负极片的步骤中,辊压温度均为80~120℃,且两个步骤的辊压连续完成。
- [0024] 进一步的,所述制作工艺的工作环境露点低于-40℃。
- [0025] 本发明进一步提供了一种锂离子电池,其包括正极片、负极片、隔膜以及电解液组装而成,所述负极片为前述任一项所述的预锂化负极片。
- [0026] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:
- [0027] 本发明提供一种预锂化负极片,将锂粉添加在第一负极膜层中与负极集流体贴合,同时含锂粉的第一负极膜层被正常的第二负极膜层保护,在含锂的电极层外包覆一层不含锂的金属负极材料层,起到对内部锂金属的保护作用,保证了生产中的安全系数;进一步的,该预锂化负极片的锂粉总量可通过第一负极膜层中锂粉的添加量和第一负极膜层的厚度进行控制,其中含锂量上限可根据正、负极材料首效以及具体的参数调整确定,从而实现预锂化的可控。
- [0028] 该预锂化负极片的制备,由于第一负极浆料和第二负极浆料均为高固含量(不低于90%),因此可直接通过挤出设备模头挤出成型,而无需箔材支撑,成型方法简单且剪操作性强,且直接通过辊压得到,省去了合浆工序中CMC并且减少溶剂的使用,降低了生产成本。通过该预锂化负极片组装锂离子电池,注液后即可形成SEI膜,不需要额外的预锂化设备,

工艺简单且易于工业化。

附图说明

[0029] 图1为本发明一较佳实施例中预锂化负极片的结构示意图。

[0030] 图中:1-铜箔、2-第一负极膜层、3-第二负极膜层。

具体实施方式

[0031] 为了便于理解本发明,下面将结合具体的实施例对本发明进行更全面的描述。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施方式。相反地,提供这些实施方式的目的是使对本发明的公开内容理解的更加透彻全面。

[0032] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是旨在于限制本发明。

[0033] 本发明第一个方面提供了一种预锂化负极片,其包括:

[0034] 负极集流体;

[0035] 设于所述负极集流体表面的第一负极膜层,所述第一负极膜层含有锂粉;

[0036] 以及第二负极膜层,所述第二负极膜层设于所述第一负极膜层表面,且所述第二负极膜层不含有锂粉。

[0037] 本发明通过在负极集流体和正常的负极膜层之间设置含有锂粉的第一负极膜层,实现负极片的预锂化,且含有锂粉的第一负极膜层被正常的第二负极膜层(不含锂粉)所保护,提高了生产过程中的安全系数。

[0038] 进一步的,本发明中,所述的负极集流体选自铜箔。

[0039] 进一步的,所述第一负极膜层由固含量不低于90%的第一负极浆料挤出成型,其中,所述第一负极浆料由锂粉、负极活性物质、粘结剂和导电浆料混合制成;

[0040] 所述第二负极膜层由固含量不低于90%的第二负极浆料挤出成型,其中,所述第二负极浆料由所述负极活性物质、所述粘结剂和所述导电浆料混合制成。

[0041] 需要说明的是,第一负极浆料和第二负极浆料中各组分的添加量没有特别的限定,以本领域常规选择进行调整即可。

[0042] 进一步的,可以理解的是,本发明中所述的负极活性物质可以是本领域中的常规选择,具体实例包括但不限于石墨、中间相碳微球、石墨烯、碳纳米管、活性炭、硬碳、硅、硅碳中的至少一种。同理,所述的粘结剂和导电浆料均可以是本领域中的常规选择,没有特别的限定,可以列举的粘结剂可以为SBR、PAA等,导电浆料可以为炭黑、碳纳米管、石墨烯等或者上述材料混合导电浆料,由于粘结剂、导电浆料的选择均为常规选择,因此这里不再具体阐述。

[0043] 进一步的,本发明预锂化负极片中的锂含量可以通过第一负极膜层中的锂粉含量,和第一负极膜层的厚度进行调整,优选的,在本发明一些具体的实施方式中,所述第一负极膜层的总厚度为所述预锂化负极片总厚度的80%以上。

[0044] 本发明第二方面提供了一种预锂化负极片的制作工艺,包括以下步骤:

[0045] 提供负极集流体;

[0046] 取负极活性物质、粘结剂、导电浆料和锂粉充分搅拌混合均匀,获得固含量不低于90%的第一负极浆料,将所述第一负极浆料挤出成型,获得第一负极膜层;

[0047] 另外取所述负极活性物质、所述粘结剂和所述导电浆料充分搅拌混合均匀,获得固含量不低于90%的第二负极浆料,将所述第二负极浆料挤出成型,获得第二负极膜层;

[0048] 将所述第一负极膜层设于所述负极集流体的表面,辊压,获得负极片半成品;

[0049] 将所述第二负极膜层设于所述负极片半成品的表面,辊压,获得预锂化负极片。

[0050] 本发明通过将高固含量的第一负极浆料和第二负极浆料直接挤出成型形成负极膜层,无需采用箔材支撑,通过辊压即可与负极集流体形成预锂化负极片,工艺简单且避免了合浆工序中CMC的使用并且减少了溶剂的使用,降低了生产成本,且易于工业化。其中,第一负极浆料和第二负极浆料以形成面团状固含量不低于90%为准,优选的,第一负极浆料和第二负极浆料的固含量在90%~95%之间,更优选的,第一负极浆料和第二负极浆料的固含量为90%。需要说明的是,该预锂化负极片的密封保存与常规预锂化极片的保存类似,优选的,在50~100℃环境保存。

[0051] 进一步的,所述负极活性物质选自石墨、中间相碳微球、石墨烯、碳纳米管、活性炭、硬碳、硅、硅碳中的至少一种。

[0052] 优选的,在所述获得负极片半成品、所述获得预锂化负极片的步骤中,辊压温度均为80~120℃,且两个步骤的辊压连续完成。

[0053] 进一步的,所述制作工艺的工作环境露点低于-40℃。

[0054] 本发明第三个方面提供了一种锂离子电池,其包括正极片、负极片、隔膜以及电解液组装而成,所述负极片为本发明第一方面任一项所述的预锂化负极片。可以理解的是,锂离子电池的组装方式没有特别的限定,采用本领域中常规的组装方式即可,由于锂离子电池的组装方式为现有技术,因此这里不再具体阐述。

[0055] 下面结合具体的实施例对本发明的技术方案进行更加清楚完整的说明,需要说明的是,以下实施例中的百分数如无特别说明,均指的是质量分数。

[0056] 实施例1

[0057] 本实施例中预锂化负极片结构如图1中所示的,其采用中间相碳微球作为活性物质,其预锂化负极片的制备具体包括以下步骤:

[0058] 在露点低于-40℃环境中,将中间相碳微球95%和粘结剂SBR 2%、炭黑1%和碳纳米管1%混合导电浆料混合均匀,再加入含有金属锂粉的浆料(金属锂粉浆料采用SLMP在甲苯中分散制得,浓度根据实际情况调整,需要确保极片中金属锂总含量1%)充分搅拌均匀,获得固含量为90%的面团状负极浆料,将其加入挤出设备中,通过模头挤出,获得第一负极膜层2;

[0059] 将中间相碳微球96%、粘结剂SBR 2%、炭黑1%和碳纳米管1%混合导电浆料混合均匀,获得固含量为90%的面团状负极浆料,将其加入挤出设备中,通过模头挤出,获得第二负极膜层3;

[0060] 将第一负极膜层2辊压在铜箔1的两面,辊压温度85℃,其中,铜箔1的厚度为7μm,获得的负极片半成品的总厚度为90μm;

[0061] 在负极片半成品的两面辊压上第二负极膜层3,形成保护层得到预锂化负极片,辊压温度85℃,第二负极膜层3的单面厚度为5μm,预锂化负极片总厚度为100μm,得到的预锂

化负极片收卷,于50-100℃密封保存。

[0062] 将本实施例中得到的预锂化负极片与磷酸铁锂正极片、12+2氧化铝陶瓷隔膜组装成电池,然后进行注液,使用常规碳酸酯类电解液(PC+EC+DMC+LiPF₆+VC),静置利用锂金属与石墨在电解液中的电位差自发预锂化。

[0063] 实施例2

[0064] 本实施例中预锂化负极片采用硬碳作为活性物质,其预锂化负极片的制备具体包括以下步骤:

[0065] 在露点低于-40℃环境中,将硬碳95%、粘结剂PAA 2%、炭黑1%与碳纳米管1%导电浆料混合均匀,再加入含有金属锂粉(金属锂粉浆料采用SLMP在甲苯中分散制得,浓度根据实际情况调整,需要确保极片中金属锂总含量1%)的浆料充分搅拌均匀,获得固含量为92%的面团状负极浆料,将其加入挤出设备中,通过模头挤出,获得第一负极膜层;

[0066] 将硬碳96%、粘结剂PAA 2%、炭黑1%和碳纳米管1%导电浆料混合均匀,获得固含量为92%的面团状负极浆料,将其加入挤出设备中,通过模头挤出,获得第二负极膜层;

[0067] 将第一负极膜层辊压在铜箔的两面,辊压温度80℃,其中,铜箔的厚度为5μm,获得的负极片半成品的总厚度为90μm;

[0068] 在负极片半成品的两面辊压上第二负极膜层,形成保护层得到预锂化负极片,辊压温度80℃,第二负极膜层的单面厚度为5μm,预锂化负极片总厚度为100μm,得到的预锂化负极片收卷,于50-100℃密封保存。

[0069] 实施例3

[0070] 本实施例中预锂化负极片采用石墨+硅碳材料作为活性物质,其预锂化负极片的制备具体包括以下步骤:

[0071] 在露点低于-40℃环境中,将石墨92%+氧化亚硅3%、SBR 2%、炭黑1%和碳纳米管1%导电浆料混合均匀,再加入含有金属锂粉的浆料(金属锂粉浆料采用SLMP在甲苯中分散制的,浓度根据实际情况调整,需要确保极片中金属锂总含量1%)充分搅拌均匀,获得固含量为95%的面团状负极浆料,将其加入挤出设备中,通过模头挤出,获得第一负极膜层;

[0072] 将石墨96%、粘结剂SBR 2%、炭黑1%碳纳米管1%导电浆料混合均匀,获得固含量为95%的面团状负极浆料,将其加入挤出设备中,通过模头挤出,获得第二负极膜层;

[0073] 将第一负极膜层辊压在铜箔的两面,辊压温度120℃,其中,铜箔的厚度为10μm,获得的负极片半成品的总厚度为90μm;

[0074] 在负极片半成品的两面辊压上第二负极膜层,形成保护层得到预锂化负极片,辊压温度120℃,第二负极膜层的单面厚度为5μm,预锂化负极片总厚度为100μm,得到的预锂化负极片收卷,于50-100℃密封保存。

[0075] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0076] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

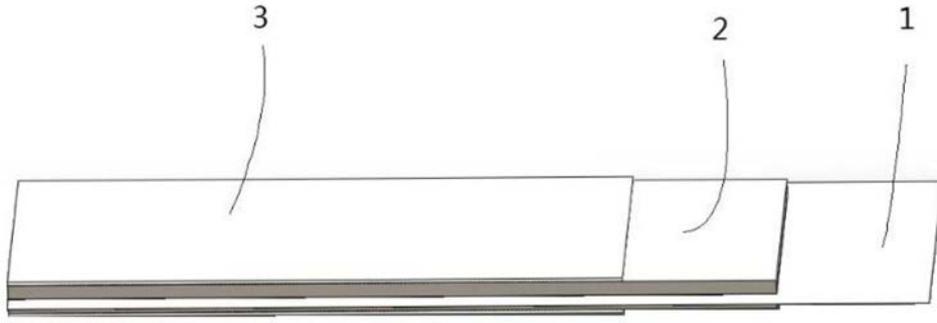


图1