



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109167020 B

(45) 授权公告日 2021.03.30

(21) 申请号 201811058338.7

H01M 4/13 (2010.01)

(22) 申请日 2018.09.11

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109167020 A

(56) 对比文件

CN 108242542 A, 2018.07.03

CN 102324493 A, 2012.01.18

(43) 申请公布日 2019.01.08

CN 103022509 A, 2013.04.03

CN 102655229 A, 2012.09.05

(73) 专利权人 天津市捷威动力工业有限公司
地址 300380 天津市西青区西青汽车工业
区开源路11号

审查员 陈珍

(72) 发明人 卢红红 高秀玲 王驰伟 申津静

(74) 专利代理机构 天津滨海科纬知识产权代理
有限公司 12211

代理人 王雨杰

(51) Int. Cl.

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种具有高能量密度的多孔锂离子极片及其制备方法及锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供了一种具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法及其锂离子电池,该制备方法包括如下步骤:S1、用N-甲基吡咯烷酮溶解粘结剂制得胶液,在胶液中加入活性物质和导电剂混合均匀后得到浆料;S2、将混合好的浆料分别涂覆在集流体上制得极片;S3、对涂覆后的极片进行冷压,然后在冷压后的极片表面涂刷造孔剂,通过借助涂布机设备将造孔剂均匀地涂覆于冷压后的极片表面,边涂边烘干,烘干温度设置为高于造孔剂的分解温度,得到高能量密度的多孔锂离子极片。本发明通过制备面密度较高的厚电极,电极片在冷压后在极片表面涂刷造孔剂,改善厚电极极片孔隙率,提高电性能。

1. 一种具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1、用N-甲基吡咯烷酮溶解粘结剂制得胶液,在胶液中加入活性物质和导电剂混合均匀后得到浆料;所述粘结剂为聚偏氟乙烯;

S2、将混合好的浆料分别涂覆在集流体上制得极片;

S3、对涂覆后的极片进行冷压,然后在冷压后的极片表面涂刷造孔剂,通过借助涂布机设备将造孔剂均匀地涂覆于冷压后的极片表面,边涂边烘干,烘干温度设置为高于造孔剂的分解温度,得到高能量密度的多孔锂离子极片。

2. 根据权利要求1所述的具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法,其特征在于:所述造孔剂为工业用N-甲基吡咯烷酮、工业用乙醇、工业用丙酮、0.2-12mol/L的草酸溶液、0.2-12mol/L的碳酸铵溶液、0.2-12mol/L的碳酸氢铵溶液、0.2-12mol/L的偶氮二甲酰胺溶液中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法,其特征在于:所述烘干温度小于或等于150℃。

4. 根据权利要求1所述的具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中的浆料通过辊涂或喷涂方式涂覆在集流体上。

5. 根据权利要求1所述的具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法,其特征在于:所述极片为正极片,活性物质为正极活性物质,所述导电剂为正极导电剂,步骤S1中使用的正极导电剂、正极活性物质、粘结剂的重量份数为:

正极导电剂 0.5-10份;

粘结剂 1-10份;

正极活性物质 80-99份。

6. 根据权利要求1所述的具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法,其特征在于:所述极片为负极片,活性物质为负极活性物质,所述导电剂为负极导电剂,步骤S1中使用的负极导电剂、负极活性物质、粘结剂的重量份数为:

负极导电剂 0.5-10份;

粘结剂 1-10份;

负极活性物质 80-99份。

7. 一种由权利要求1-6任一项所述的制备方法制备而得的具有高能量密度的多孔锂离子极片。

8. 根据权利要求7所述的具有高能量密度的多孔锂离子极片,其特征在于:所述极片表面的涂层呈表层孔隙大、底层孔隙小的“V”型分布。

9. 一种锂离子电池,其特征在于:包括权利要求5-8任一项所述的极片,所述锂离子电池为软包锂离子电池或硬壳锂离子电池。

一种具有高能量密度的多孔锂离子极片及其制备方法及其锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,尤其是涉及一种具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法及其锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种高性能的二次电池,因其具有较长的循环寿命和环境友好等特点,在生活中得到广泛应用,例如手机、摄像机、电脑、电动自行车等各方面。

[0003] 近年来,随着其应用范围的不断扩大,尤其是在高耗能的交通工具如纯电动汽车、插电式混合动力汽车等中的应用,对锂离子电池能量密度的要求不断提高。提高锂离子电池的能量密度,一方面,开发具有高容量的正极材料,如近年来开发出的高镍含量的锂镍锰钴氧化物($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ $0.6 < x < 1, 0.3 \leq y \leq 1/3$)、锂镍钴铝氧化物($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ $0.8 \leq x < 1, 0.1 \leq y \leq 1/3$)材料;另一方面,在锂离子电池的制备过程中,增加单位面积内活性物质的含量,换言之,制备较厚的正负极片,以满足高能量密度的需求。在实际使用的过程中,因高镍含量的锂镍锰钴氧化物($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ $0.6 < x < 1, 0.3 \leq y \leq 1/3$)材料,因其具有较高的镍含量,安全性能较差,在实现广泛的商业化应用前,还需要攻克很多安全性难题。因此,厚电极的制备成为众多锂离子电池制造商实现高能量密度的途径之一。但是,通多实际使用发现,厚电极也存在弊端,极片的厚度增加,在一定程度上提高了锂离子的能量密度,但能量密度的提升与极片厚度的增加并未成正比,说明多涂覆的活性材料并未完全发挥其作用。经研究发现,这是因为极片在碾压过程中,上表层极片先受力,达到设计压实密度,造成了极片孔隙率上层小,底层大的孔隙率结构,不利于电解液的浸润,进而不利于 Li^+ 的脱出和嵌入,而极片厚度的增加,使得 Li^+ 的迁移更加困难,最终导致锂离子容量密度不达标,电池电性能变差,制约其实际使用,改善厚电极空隙率,提高厚电极能量密度迫在眉睫。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明旨在提出一种具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法及其锂离子电池,本发明制得的高能量密度的多孔锂离子极片具有较好的电解液浸润性和良好的离子导电性,其对应锂离子电池具有较高的能量密度和较好的电化学性能等特点。

[0005] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0006] 一种具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法,包括如下步骤:

[0007] S1、用N-甲基吡咯烷酮溶解粘结剂制得胶液,在胶液中加入活性物质和导电剂混合均匀后得到浆料;

[0008] S2、将混合好的浆料分别涂覆在集流体上制得极片;

[0009] S3、对涂覆后的极片进行冷压,然后在冷压后的极片表面涂刷造孔剂,通过借助涂布机设备将造孔剂均匀地涂覆于冷压后的极片表面,边涂边烘干,烘干温度设置为高于造

孔剂的分解温度,进而使造孔剂分解,使得电极片中留下均匀分布的孔隙率,得到高能量密度的多孔锂离子极片。

[0010] 进一步的,所述造孔剂为工业用N-甲基吡咯烷酮、工业用乙醇、工业用丙酮、0.2-12mol/L的草酸溶液、0.2-12mol/L的碳酸铵溶液、0.2-12mol/L的碳酸氢铵溶液或0.2-12mol/L的偶氮二甲酰胺溶液中的一种或几种。

[0011] 进一步的,所述烘干温度为小于或等于150℃。

[0012] 进一步的,所述步骤S2中的浆料通过辊涂或喷涂方式涂覆在集流体上。

[0013] 进一步的,所述极片为正极片,活性物质为正极活性物质,所述导电剂为正极导电剂,步骤S1中使用的正极导电剂、正极活性物质、粘结剂的重量份数为:

[0014] 正极导电剂 0.5-10份;

[0015] 粘结剂 1-10份;

[0016] 正极活性物质 80-99份。

[0017] 优选的,所述正极活性物质为镍钴锰酸锂,其化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $1/3 \leq x \leq 0.6$, $0.2 \leq y \leq 1/3$ 。

[0018] 优选的,所述正极导电剂可以为所有已知的导电剂,如:导电炭黑、乙炔黑、石墨烯、导电石墨、导电碳管和导电碳纤维中的一种或几种混合。

[0019] 优选的,所述正极极片所用粘结剂可以为所有已知的粘结剂,如:聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠中的一种或几种。

[0020] 进一步的,所述极片为负极片,活性物质为负极活性物质,所述导电剂为负极导电剂,步骤S1中使用的负极导电剂、负极活性物质、粘结剂的重量份数为:

[0021] 负极导电剂 0.5-10份;

[0022] 粘结剂 1-10份;

[0023] 负极活性物质 80-99份。

[0024] 优选的,所述负极极片所用负极活性物质可以为所有已知的负极材料,如:人造石墨、天然石墨、中间相炭微球、硬碳、软碳、钛酸锂、硅碳或硅锡合金中的一种或几种混合。

[0025] 优选的,所述负极导电剂可以为所有已知的导电剂,如:导电炭黑、乙炔黑、石墨烯、导电石墨、导电碳管和导电碳纤维中的一种或几种混合。

[0026] 优选的,所述负极极片所用粘结剂可以为所有已知的粘结剂,如:聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素氨中的一种或几种。

[0027] 本发明还提供一种由上述制备方法制备而得的极片。

[0028] 进一步的,所述极片为正极片或负极片,正极片和负极片表面的涂层呈表层孔隙大、底层孔隙小的“V”型分布。

[0029] 本发明还提供一种锂离子电池,包括上述极片,所述锂离子电池为软包锂离子电池或硬壳锂离子电池。该锂离子电池,通过分切、叠片、封装、注液、充放电活化等工序,但不限于只包含上述工序。

[0030] 本发明采用的技术方案通过制备面密度较高的厚电极,电极片在冷压后在极片表面涂刷造孔剂,改善厚电极极片孔隙率,提高电性能。

[0031] 本发明所述高能量密度多孔锂离子极片的制备过程中,使用涂布机设备将造孔剂溶剂以适当的速度均匀的涂在冷压后的电极片表面,采用边涂边烘干的方式,所述烘干温

度小于等于150℃,避免了粘结剂因高温而老化,使已涂覆粘结好的浆料从集流体上脱落。

[0032] 相对于现有技术,本发明所述的一种具有高能量密度的多孔锂离子极片的制备方法及其锂离子电池具有以下优势:

[0033] (1) 避免了向浆料添加额外成分,与浆料发生副反应而造成浆料失稳;

[0034] (2) 高能量密度电极片的造孔方法简单,适用性广泛,无需进行多次涂布碾压来构建多孔电极片;

[0035] (3) 采用本发明制备的锂离子电极片使电解液更易浸润,具有良好的离子导电性;

[0036] (4) 本发明的极片表面的造孔方法简单,相比正常的锂离子电池制造过程,只在冷压电极片上涂覆造孔剂溶剂或溶液,并可有效利用现有设备,成本低廉,对应锂离子电池具有良好的倍率性能。

具体实施方式

[0037] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同含义。以下实施例中所用的试验试剂,如无特殊说明,均为常规生化试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0038] 下面结合实施例来详细说明本发明。

[0039] 实施例1

[0040] 将N-甲基吡咯烷酮和粘结剂(聚偏氟乙烯)放入双行星动力混合机中,制备好胶液,在胶液中加入正极活性物质和正极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的正极浆料(其中,正极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为97.3:1.2:1.5),在胶液中加入负极活性物质和负极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的负极浆料,(其中,负极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为96:1.0:3.0)将制备好的浆料采用喷涂或辊涂的方式涂覆在电极集流体上,正极涂布面密度为60 mg/cm²,负极片面密度为38mg/cm²,烘烤去除溶剂和空气中吸收的水分,待电极片烘干后使用碾压设备将电极片冷压,然后将N-甲基吡咯烷酮造孔剂均匀的涂覆在冷压后的电极片上,边涂覆边烘干,烘干温度80℃,将制备好的电极片装配成叠片结构的锂离子电池。

[0041] 实施例2

[0042] 将N-甲基吡咯烷酮和粘结剂(聚偏氟乙烯)放入双行星动力混合机中,制备好胶液,在胶液中加入正极活性物质和正极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的正极浆料(其中,正极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为97.5:1.0:1.5),在胶液中加入负极活性物质和负极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的负极浆料(其中,负极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为96.5:1.2:2.3),将制备好的浆料采用喷涂或辊涂的方式涂覆在电极集流体上,正极涂布面密度为60 mg/cm², 负极片面密度为38mg/cm²,烘烤去除溶剂和空气中吸收的水分,待电极片烘干后使用碾压设备将电极片冷压,然后将丙酮造孔剂均匀的涂覆在冷压后的电极片上,边涂覆边烘干,烘干温度70℃,将制备好的电极片装配成叠片结构的锂离子电池。

[0043] 实施例3

[0044] 将N-甲基吡咯烷酮和粘结剂(聚偏氟乙烯)放入双行星动力混合机中,制备好胶液,在胶液中加入正极活性物质和正极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的正极浆料(其中,

正极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为97:1.5:1.5),在胶液中加入负极活性物质和负极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的负极浆料(其中,负极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为97:0.75:2.25),将制备好的浆料采用喷涂或辊涂的方式涂覆在电极集流体上,正极涂布面密度为60 mg/cm², 负极片面密度为38mg/cm²,烘烤去除溶剂和空气中吸收的水分,待电极片烘干后使用碾压设备将电极片冷压,然后将浓度为1mol/L的草酸溶液造孔剂均匀的涂覆在冷压后的电极片上,边涂覆边烘干,烘干温度110℃,将制备好的电极片装配成叠片结构的锂离子电池。

[0045] 实施例4

[0046] 将N-甲基吡咯烷酮和粘结剂(聚偏氟乙烯)放入双行星动力混合机中,制备好胶液,在胶液中加入正极活性物质和正极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的正极浆料(其中,正极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为97:1.8:1.2),在胶液中加入负极活性物质和负极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的负极浆料(其中,负极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为97:1.5:1.5),将制备好的浆料采用喷涂或辊涂的方式涂覆在电极集流体上,正极涂布面密度为60 mg/cm², 负极片面密度为38mg/cm²,烘烤去除溶剂和空气中吸收的水分,待电极片烘干后使用碾压设备将电极片冷压,然后将浓度为1.5mol/L的碳酸氢铵溶液均匀的涂覆在冷压后的电极片上,边涂覆边烘干,烘干温度80℃,将制备好的电极片装配成叠片结构的锂离子电池。

[0047] 实施例5

[0048] 将N-甲基吡咯烷酮和粘结剂(聚偏氟乙烯)放入双行星动力混合机中,制备好胶液,在胶液中加入正极活性物质和正极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的正极浆料(其中,正极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为96.7:2.0:1.3),在胶液中加入负极活性物质和负极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的负极浆料(其中,负极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为96.8:1.2:2.0),将制备好的浆料采用喷涂或辊涂的方式涂覆在电极集流体上,正极涂布面密度为60 mg/cm², 负极片面密度为38mg/cm²,烘烤去除溶剂和空气中吸收的水分,待电极片烘干后使用碾压设备将电极片冷压,然后将浓度为1.2mol/L的偶氮二甲酰胺溶液均匀的涂覆在冷压后的电极片上,边涂覆边烘干,烘干温度150℃,将制备好的电极片装配成叠片结构的锂离子电池。

[0049] 对比例1

[0050] 将N-甲基吡咯烷酮和粘结剂(聚偏氟乙烯)放入双行星动力混合机中,制备好胶液,在胶液中加入正极活性物质和正极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的正极浆料(其中,正极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为97.3:1.2:1.5),在胶液中加入负极活性物质和负极导电剂混合均匀后得到均匀稳定的负极浆料(其中,负极活性物质、导电剂、粘结剂的重量份数比为96:1.0:3.0),将制备好的浆料采用喷涂或辊涂的方式涂覆在电极集流体上,正极涂布面密度为60 mg/cm², 负极片面密度为38mg/cm²,烘烤去除溶剂和空气中吸收的水分,待电极片烘干后使用碾压设备将电极片冷压,将制备好的电极片装配成叠片结构的锂离子电池。

[0051] 将实施例1制得的正极片和负极片与对比例制得的正极片和负极片进行物理性能对比,具体的对比数据见表1:

[0052] 表1 实施例与对比例制得的极片物理性能对比

	面密度(mg/cm ²)	极片孔隙率(%)	吸液量(g)	电导率(s/cm)
实施例1-正极片	60	22.3	5.0	0.06
对比例-正极片	60	25.6	7.1	0.57
实施例1-负极片	36	24.1	4.7	9.73
对比例-负极片	36	26.8	6.9	9.68

[0053] 将实施例1制得的多孔正极片和负极片与对比例制得的普通的正极片和负极片组合按照一般锂离子电池的工序装配成品锂离子电池对比其电化学性能,结果见表2:

[0054] 表2 不同锂离子电池循环电性能对比

	放电容量(Ah)	电阻(m Ω)	5C恒流充入比(%)	1C/500循环(%)
对比例正极片+实施例1负极片	4.0	9.6	78.4	87.3
实施例1正极片+对比例负极片	4.2	9.7	80.2	89.8
对比例正极片+实施例1负极片	4.1	9.7	80.6	89.6
实施例1正极片+实施例1负极片	4.3	9.7	85.6	92.5

[0055] 从上表中可以看出本发明通过对冷压后的厚电极进行造孔,明显提高了电极片的孔隙率,有效的构建了“V”型梯度电极,提高了锂离子电池整体的离子导电率,电极片孔隙率的增加使其电导率略微降低,对应到整体电芯的电阻基本无增大,说明电极片孔隙率的增多并未对电芯的电子导电率产生明显影响。本发明多孔厚电极的开发提高了电芯的能量密度,改善了厚电极的浸润性,确保了锂离子的脱嵌,有效的提高了厚电极锂离子电池的倍率性能和循环性能。

[0056] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。