



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114203967 B

(45) 授权公告日 2024.03.15

(21) 申请号 202111305177.9

(22) 申请日 2021.11.05

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114203967 A

(43) 申请公布日 2022.03.18

(73) 专利权人 东方电气集团科学技术研究院有  
限公司

地址 610000 四川省成都市中国(四川)自  
由贸易试验区成都天府新区正兴街道  
宁波路东段

(72) 发明人 廖小东 张中伟

(74) 专利代理机构 成都天嘉知识产权代理有限  
公司 51211

专利代理师 康拯通

(51) Int.Cl.

H01M 4/139 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 107093528 A, 2017.08.25

CN 108448062 A, 2018.08.24

CN 110085791 A, 2019.08.02

CN 112042031 A, 2020.12.04

CN 1905215 A, 2007.01.31

KR 20140096333 A, 2014.08.05

张合;卓清松;简淑华;陈韦安.电泳沉积法  
制备多层膜染料敏化太阳能电池.过程工程学  
报.2010,(第S1期),全文.

审查员 谢毓毓

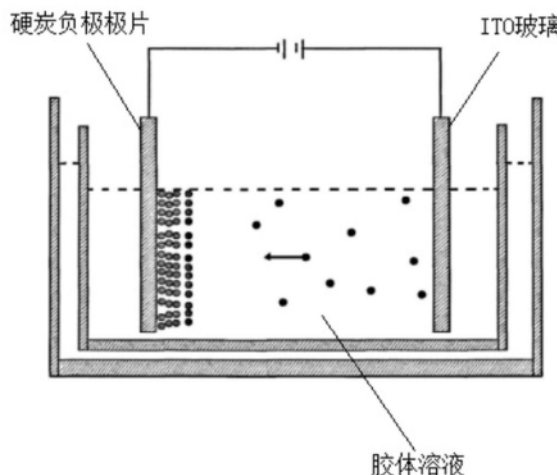
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片  
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种胶体电泳的新型锂离子  
电池负极极片制备方法,涉及锂离子电池技术领  
域,包括硬炭负极极片制备步骤、多酸锂盐制备  
步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、表面活  
性剂与多酸锂盐合成步骤、胶体溶液的制备步骤  
和电泳沉积步骤,是一种以传统的涂布好的硬炭  
负极极片为电泳基底,将双十八烷基二甲基氯化  
铵(DODA)与多酸锂盐合成的胶体在冰浴下,通过  
电泳的方式沉积到硬炭负极极片表面,形成一种  
新型的锂离子电池负极极片的新型极片制备方  
法。



1. 一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

硬炭负极极片制备步骤,将硬炭浆料通过涂布的方法涂到铜箔集流体上,再经过涂布机烘箱将铜箔集流体烘干制得硬炭负极极片备用;

多酸锂盐制备步骤,采用经典keggin结构的多酸与氢氧化钠按1:1的摩尔比进行反应,得到作为电解质的多酸锂盐;

表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将多酸锂盐制备步骤中制得的多酸锂盐与作为表面活性剂的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)按1:4的摩尔比例称取,将称取好的多酸锂盐溶解在水中、将称取好的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)溶解在氯仿中,分别搅拌均匀制成溶液;将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)的氯仿溶液滴加到多酸锂盐的水溶液中并持续搅拌,然后将氯仿相分离得到固体并用去离子水洗涤,将固体放置于通风橱中将氯仿挥发干净得到表面活性剂与多酸锂盐的合成物;

胶体溶液的制备步骤,将所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤所得到的表面活性剂与多酸锂盐的合成物溶于二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,并进行超声溶解和冰浴搅拌,得到乳状的胶体溶液;

电泳沉积步骤,将所述硬炭负极极片制备步骤中制备的硬炭负极极片置于所述胶体溶液的制备步骤中制备得到的胶体溶液中进行电泳处理,生成表面有均匀薄膜的负极极片。

2. 如权利要求1所述的一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,其特征在于:所述多酸锂盐制备步骤中,经典keggin结构的多酸是指 $H_3XY_{12}O_{40}$ 或 $H_4XY_{12}O_{40}$ ,其中,X为硅元素Si或磷元素P,Y为钨元素W或钼元素Mo。

3. 如权利要求1所述的一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,其特征在于:所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)的氯仿溶液滴加到 $Li_4SiW_{12}O_{40}$ 的水溶液中持续继续搅拌至少2小时。

4. 如权利要求1或2所述的一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,其特征在于:所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将氯仿相分离后得到的固体,至少用去离子水洗涤3次。

5. 如权利要求1所述的一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,其特征在于:所述胶体溶液的制备步骤中,进行超声溶解至少110分钟、进行冰浴搅拌至少2小时。

6. 如权利要求1所述的一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,其特征在于:所述电泳沉积步骤中,硬炭负极极片作为阴极,阳极采用ITO玻璃,电泳电压为1~10V、阴极与阳极间的间距为1~3cm、电泳时间为5~30min,电泳温度为2摄氏度的冰浴环境。

7. 如权利要求1或6所述的一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,其特征在于:所述电泳沉积步骤中,电泳结束后,将表面有均匀薄膜的负极极片在室温干下燥后,再用60摄氏度烘箱干燥。

## 一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是市场上常见的二次电池,主要应用范围在动力电池、储能电池、3C产品上。

[0003] 锂离子电池主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。在充放电过程中, $\text{Li}^+$  在两个电极之间往返嵌入和脱嵌吗,充电时, $\text{Li}^+$ 从正极脱嵌,经过电解质嵌入负极,负极处于富锂状态;放电时则相反。

[0004] 硬碳是高分子聚合物的热分解,如碳、有机聚合物热解碳和炭黑等,研究发现,硬碳材料均具有很高的可逆比容量,一般为500~700mAh,低或非石墨化的硬碳也是动力型锂离子电池的负极材料,硬炭作为锂离子电池的负极材料之一,由于其较大的层间距,使其在快充领域有较大优势,硬碳结构稳定且充放电循环寿命长,且碳锂电位能够高于0.2V,安全性能更好,可以克服石墨化炭充电成锂化石墨反应活性性高,一旦发生内短会引起严重放热反变,产生爆炸的风险。

[0005] 但是由于硬炭本身克容量较低,放电电压随容量变化大,且首次充放电效率低于石墨化碳等问题,导致了硬炭无法在锂离子电池领域大规模使用,要想充分发挥硬炭的快充优势,就需要在提升其首次效率上下功夫,对硬炭材料的改性研究是提高硬炭作为负极锂离子电池材料的重要途径之一。

[0006] 而多酸锂盐胶体由于有锂离子的额外补充,可以提升电池的首次效率,而且由于胶体的粒径位于纳米级别,有较大的表面积,其在负极极片表面形成的SEI膜更为致密而坚固,如果将多酸锂盐胶体通过电泳的方式沉积在硬炭负极极片表面,比传统成膜方式更为牢固,可以有效的减少锂离子的消耗,提升电池的首次效率。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提出一种以传统的涂布好的硬炭负极极片为电泳基底,将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)与多酸锂盐合成的胶体在冰浴下,通过电泳的方式沉积到硬炭负极极片表面,形成一种新型的锂离子电池负极极片的新型极片制备方法。

[0008] 本发明提供的一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,包括以下步骤:

[0009] 硬炭负极极片制备步骤,采用传统的锂离子电池负极极片制备工艺,将硬炭浆料通过涂布的方法涂到铜箔集流体上,再经过涂布机烘箱将铜箔集流体烘干制得硬炭负极极片备用;

[0010] 多酸锂盐制备步骤,采用经典keggin结构的多酸与氢氧化钠按1:1的摩尔比进行

反应,得到作为电解质的多酸锂盐;

[0011] 所述多酸锂盐制备步骤中,经典keggin结构的多酸是指 $H_3XY_{12}O_{40}$ 或 $H_4XY_{12}O_{40}$ ,其中,X为硅元素Si或磷元素P,Y为钨元素W或钼元素Mo,比如 $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,对应的,生成的多酸锂盐为 $Li_4SiW_{12}O_{40}$ 。

[0012] 表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将多酸锂盐制备步骤中制得的多酸锂盐与作为表面活性剂的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)按1:4的摩尔比例称取,将称取好的多酸锂盐溶解在水中、将称取好的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)溶解在氯仿中,分别搅拌均匀制成溶液;将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)的氯仿溶液滴加到多酸锂盐的水溶液中并持续搅拌,然后将氯仿相分离得到固体并用去离子水洗涤,将固体放置于通风橱中将氯仿挥发干净得到表面活性剂与多酸锂盐的合成物,如 $DODA-Li_4SiW_{12}O_{40}$ ;

[0013] 所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)的氯仿溶液滴加到 $Li_4SiW_{12}O_{40}$ 的水溶液中持续继续搅拌至少2小时。

[0014] 所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将氯仿相分离后得到的固体,至少用去离子水洗涤3次。

[0015] 胶体溶液的制备步骤,将所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤所得到的表面活性剂与多酸锂盐的合成物溶于二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,并进行超声溶解和冰浴搅拌,得到乳状的胶体溶液;

[0016] 所述胶体溶液的制备步骤中,进行超声溶解至少110分钟、进行冰浴搅拌至少2小时。

[0017] 电泳沉积步骤,将所述硬炭负极极片制备步骤中制备的硬炭负极极片置于所述胶体溶液的制备步骤中制备得到的胶体溶液中进行电泳处理,生成表面有均匀薄膜的负极极片。

[0018] 所述电泳沉积步骤中,硬炭负极极片作为阴极,阳极采用ITO玻璃,电泳电压为1~10V、阴极与阳极间的间距为1~3cm、电泳时间为5~30min,电泳温度为2摄氏度的冰浴环境以确保溶液处于胶体状态。

[0019] 所述电泳沉积步骤中,电泳结束后,将表面有均匀薄膜的负极极片在室温干下干燥后,再用60摄氏度烘箱干燥。

[0020] 与现有技术相比,本发明以传统的涂布好的硬炭负极极片为电泳基底,将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)与多酸锂盐合成的胶体在冰浴下,通过电泳的方式沉积到硬炭负极极片表面,形成一种新型的锂离子电池负极极片,该负极极片由于表面有胶体锂盐的覆盖,胶体有较大的表面积,可使形成的SEI膜更为致密,同时极片表面的锂盐可作为形成SEI膜的额外锂源,从而减少电池内部锂离子总量的消耗,更有利于提升电池的首次效率。

## 附图说明

[0021] 本发明的前述和下文的具体描述在结合以下附图阅读时变得更清楚,附图中:

[0022] 图1为电泳处理示意图。

## 具体实施方式

[0023] 下面通过几个具体的实施例来进一步说明实现本发明目的技术方案,需要说明的

是,本发明要求保护的技术方案包括但不限于以下实施例。

#### [0024] 实施例1

[0025] 作为本发明一种具体的实施方案,本实施例公开了一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,包括硬炭负极极片制备步骤、多酸锂盐制备步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、胶体溶液的制备步骤和电泳沉积步骤。

[0026] 具体的,所述硬炭负极极片制备步骤,是采用传统的锂离子电池负极极片制备工艺,将硬炭浆料通过涂布的方法涂到铜箔集流体上,再经过涂布机烘箱将铜箔集流体烘干制得硬炭负极极片备用。

[0027] 所述多酸锂盐制备步骤,采用经典keggin结构的多酸 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 与氢氧化钠按1:1的摩尔比进行反应,得到作为电解质的多酸锂盐 $Li_4SiW_{12}O_{40}$ 。

[0028] 所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将多酸锂盐制备步骤中制得的多酸锂盐 $Li_4SiW_{12}O_{40}$ 与作为表面活性剂的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)按1:4的摩尔比例称取,将称取好的多酸锂盐 $Li_4SiW_{12}O_{40}$ 溶解在水中、将称取好的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)溶解在氯仿中,分别搅拌均匀制成溶液;将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)的氯仿溶液滴加到多酸锂盐 $Li_4SiW_{12}O_{40}$ 的水溶液中并持续搅拌至少2小时,然后将氯仿相分离得到固体并用去离子水洗涤至少3次,将清洗后的固体放置于通风橱中将氯仿挥发干净得到表面活性剂与多酸锂盐的合成物DODA- $Li_4SiW_{12}O_{40}$ ;

[0029] 所述胶体溶液的制备步骤,将所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤所得到的表面活性剂与多酸锂盐的合成物溶于二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,并进行至少110分钟超声溶解和至少2小时的冰浴搅拌,得到乳状的胶体溶液;

[0030] 所述电泳沉积步骤,如图1,将所述硬炭负极极片制备步骤中制备的硬炭负极极片置于所述胶体溶液的制备步骤中制备得到的胶体溶液中进行电泳处理,硬炭负极极片作为阴极,阳极采用ITO玻璃,电泳电压为1~10V、阴极与阳极间的间距为1~3cm、电泳时间为5~30min,电泳温度为2摄氏度的冰浴环境以确保溶液处于胶体状态,电泳后生成表面有均匀薄膜的负极极片,将表面有均匀薄膜的负极极片在室温干下燥后,再用60摄氏度烘箱干燥,得到新型的负极极片I。

#### [0031] 实施例2

[0032] 作为本发明又一种具体的实施方案,本实施例公开了一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,包括硬炭负极极片制备步骤、多酸锂盐制备步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、胶体溶液的制备步骤和电泳沉积步骤。

[0033] 具体的,所述硬炭负极极片制备步骤,是采用传统的锂离子电池负极极片制备工艺,将硬炭浆料通过涂布的方法涂到铜箔集流体上,再经过涂布机烘箱将铜箔集流体烘干制得硬炭负极极片备用。

[0034] 所述多酸锂盐制备步骤,采用经典keggin结构的多酸 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 与氢氧化钠按1:1的摩尔比进行反应,得到作为电解质的多酸锂盐 $Li_4SiW_{12}O_{40}$ 。

[0035] 所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将多酸锂盐制备步骤中制得的多酸锂盐 $Li_4SiMo_{12}O_{40}$ 与作为表面活性剂的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)按1:4的摩尔比例称取,将称取好的多酸锂盐 $Li_4SiMo_{12}O_{40}$ 溶解在水中、将称取好的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)溶解在氯仿中,分别搅拌均匀制成溶液;将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)的氯仿溶液滴

加到多酸锂盐 $\text{Li}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的水溶液中并持续搅拌至少2小时,然后将氯仿相分离得到固体并用去离子水洗涤至少3次,将清洗后的固体放置于通风橱中将氯仿挥发干净得到表面活性剂与多酸锂盐的合成物 $\text{DODA-Li}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ;

[0036] 所述胶体溶液的制备步骤,将所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤所得到的表面活性剂与多酸锂盐的合成物溶于二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,并进行至少110分钟超声溶解和至少2小时的冰浴搅拌,得到乳状的胶体溶液;

[0037] 所述电泳沉积步骤,如图1,将所述硬炭负极极片制备步骤中制备的硬炭负极极片置于所述胶体溶液的制备步骤中制备得到的胶体溶液中进行电泳处理,硬炭负极极片作为阴极,阳极采用ITO玻璃,电泳电压为3.8V、阴极与阳极间的间距为1~3cm、电泳时间为5~30min,电泳温度为2摄氏度的冰浴环境以确保溶液处于胶体状态,电泳后生成表面有均匀薄膜的负极极片,将表面有均匀薄膜的负极极片在室温干下燥后,再用60摄氏度烘箱干燥,得到新型的负极极片II。

[0038] 实施例3

[0039] 作为本发明再一种具体的实施方案,本实施例公开了一种胶体电泳的新型锂离子电池负极极片制备方法,包括硬炭负极极片制备步骤、多酸锂盐制备步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、胶体溶液的制备步骤和电泳沉积步骤。

[0040] 具体的,所述硬炭负极极片制备步骤,是采用传统的锂离子电池负极极片制备工艺,将硬炭浆料通过涂布的方法涂到铜箔集流体上,再经过涂布机烘箱将铜箔集流体烘干制得硬炭负极极片备用。

[0041] 所述多酸锂盐制备步骤,采用经典keggin结构的多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 与氢氧化钠按1:1的摩尔比进行反应,得到作为电解质的多酸锂盐 $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。

[0042] 所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将多酸锂盐制备步骤中制得的多酸锂盐 $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 与作为表面活性剂的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)按1:4的摩尔比例称取,将称取好的多酸锂盐 $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶解在水中、将称取好的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)溶解在氯仿中,分别搅拌均匀制成溶液;将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)的氯仿溶液滴加到多酸锂盐 $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的水溶液中并持续搅拌至少2小时,然后将氯仿相分离得到固体并用去离子水洗涤至少3次,将清洗后的固体放置于通风橱中将氯仿挥发干净得到表面活性剂与多酸锂盐的合成物 $\text{DODA-Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ;

[0043] 所述胶体溶液的制备步骤,将所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤所得到的表面活性剂与多酸锂盐的合成物溶于二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,并进行至少110分钟超声溶解和至少2小时的冰浴搅拌,得到乳状的胶体溶液;

[0044] 所述电泳沉积步骤,如图1,将所述硬炭负极极片制备步骤中制备的硬炭负极极片置于所述胶体溶液的制备步骤中制备得到的胶体溶液中进行电泳处理,硬炭负极极片作为阴极,阳极采用ITO玻璃,电泳电压为3.8V、阴极与阳极间的间距为1~3cm、电泳时间为5~30min,电泳温度为2摄氏度的冰浴环境以确保溶液处于胶体状态,电泳后生成表面有均匀薄膜的负极极片,将表面有均匀薄膜的负极极片在室温干下燥后,再用60摄氏度烘箱干燥,得到新型的负极极片III。

[0045] 实施例4

[0046] 作为本发明最后一种具体的实施方案,本实施例公开了一种胶体电泳的新型锂离子

子电池负极极片制备方法,包括硬炭负极极片制备步骤、多酸锂盐制备步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、表面活性剂与多酸锂盐合成步骤、胶体溶液的制备步骤和电泳沉积步骤。

[0047] 具体的,所述硬炭负极极片制备步骤,是采用传统的锂离子电池负极极片制备工艺,将硬炭浆料通过涂布的方法涂到铜箔集流体上,再经过涂布机烘箱将铜箔集流体烘干制得硬炭负极极片备用。

[0048] 所述多酸锂盐制备步骤,采用经典keggin结构的多酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ 与氢氧化钠按1:1的摩尔比进行反应,得到作为电解质的多酸锂盐 $Li_3PW_{12}O_{40}$ 。

[0049] 所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤,将多酸锂盐制备步骤中制得的多酸锂盐 $Li_3PW_{12}O_{40}$ 与作为表面活性剂的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)按1:4的摩尔比例称取,将称取好的多酸锂盐 $Li_3PW_{12}O_{40}$ 溶解在水中、将称取好的双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)溶解在氯仿中,分别搅拌均匀制成溶液;将双十八烷基二甲基氯化铵(DODA)的氯仿溶液滴加到多酸锂盐 $Li_3PW_{12}O_{40}$ 的水溶液中并持续搅拌至少2小时,然后将氯仿相分离得到固体并用去离子水洗涤至少3次,将清洗后的固体放置于通风橱中将氯仿挥发干净得到表面活性剂与多酸锂盐的合成物DODA- $Li_3PW_{12}O_{40}$ ;

[0050] 所述胶体溶液的制备步骤,将所述表面活性剂与多酸锂盐合成步骤所得到的表面活性剂与多酸锂盐的合成物溶于二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,并进行至少110分钟超声溶解和至少2小时的冰浴搅拌,得到乳状的胶体溶液;

[0051] 所述电泳沉积步骤,如图1,将所述硬炭负极极片制备步骤中制备的硬炭负极极片置于所述胶体溶液的制备步骤中制备得到的胶体溶液中进行电泳处理,硬炭负极极片作为阴极,阳极采用ITO玻璃,电泳电压为3.8V、阴极与阳极间的间距为1~3cm、电泳时间为5~30min,电泳温度为2摄氏度的冰浴环境以确保溶液处于胶体状态,电泳后生成表面有均匀薄膜的负极极片,将表面有均匀薄膜的负极极片在室温干下燥后,再用60摄氏度烘箱干燥,得到新型的负极极片IV。

[0052] 将上述实施例1至4中所制备得到的所得到的负极极片I、负极极片II、负极极片III、负极极片IV,以及一个作为对照组的、采用现有技术方法制备的硬炭负极极片分别组装从锂离子电池,然后进行首次效率对比测试:

极片	首次效率
负极极片I	93.0%
负极极片II	91.4%
负极极片III	92.1%
负极极片IV	91.3%
对照组	88.2%

[0054] 从得到的测试结果可以看出,采用了本发明这种方法制备的新型锂电池负极极片,首次效率相比与现有方法的产品有了明显的提高和稳定性。

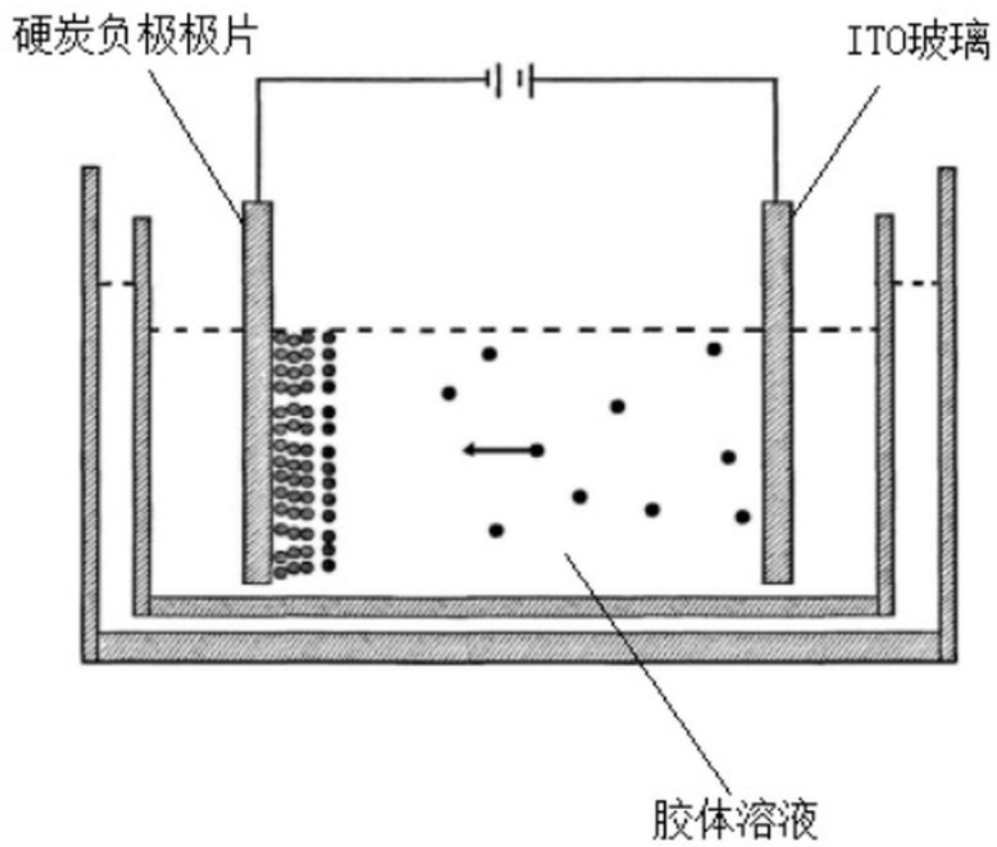


图1