



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114142094 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(21) 申请号 202111076420.4

(22) 申请日 2021.09.14

(71) 申请人 惠州锂威新能源科技有限公司

地址 516100 广东省惠州市博罗县园洲镇
东坡大道欣旺达产业园4号、5号、6号、
17号厂房1-4楼、18号厂房

(72) 发明人 李载波

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 潘俊达 王滔

(51) Int. Cl.

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种硅基负极的锂离子电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种硅基负极的锂离子电池及其制备方法,包括以下步骤:S1、将第一电解液注入裸电芯,老化,化成,所述第一电解液包括第一锂盐,所述第一锂盐中锂离子浓度为 $2.5\sim 4\text{mol/L}$;S2、往老化后的裸电芯中加入第二电解液,老化,所述第二电解液包括第二锂盐以及成膜添加剂,所述第二锂盐中锂离子浓度为 $0.5\sim 0.8\text{mol/L}$ 。本发明的一种硅基负极的锂离子电池的制备方法,能够有效地钝化硅基负极界面,使负极具有更高的机械强度,抑制体积膨胀,提高硅基材料的循环稳定性。

1. 一种硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将第一电解液注入裸电芯,老化,化成;

S2、往老化后的裸电芯中加入第二电解液,老化,所述第二电解液包括成膜添加剂,所述第二电解液中锂离子浓度大于第一电解液中锂离子浓度。

2. 根据权利要求1所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述第一电解液中锂离子浓度为 $2.5\sim 4\text{mol/L}$,所述第二电解液中锂离子浓度为 $0.5\sim 0.8\text{mol/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述成膜添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙酯中的一种或多种,所述成膜添加剂占第二电解液的重量份数比为 $0.1\sim 5$ 份。

4. 根据权利要求1所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中老化的温度为 $50\sim 55^\circ\text{C}$,老化的时间为 $48\sim 60\text{h}$ 。

5. 根据权利要求1所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中化成包括第一阶段、第二阶段和第三阶段,所述第一阶段横流充电倍率为 $0.01\text{C}\sim 0.05\text{C}$,充电时间为 $30\sim 180\text{min}$,所述第二阶段横流充电倍率为 $0.02\text{C}\sim 0.05\text{C}$,充电时间为 $30\sim 120\text{min}$,所述第三阶段横流充电倍率为 $0.2\text{C}\sim 0.5\text{C}$,充电时间为 $30\sim 120\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述第一电解液包括第一溶剂、第一锂盐和添加剂,所述第一溶剂、所述第一锂盐和所述添加剂的重量份数比为 $0.1\sim 30:40\sim 60:0.1\sim 5$ 。

7. 根据权利要求6所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述添加剂包括碳酸亚乙酯、硫酸乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯中的至少一种。

8. 根据权利要求6所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述第二电解液包括第二溶剂、第二锂盐和成膜添加剂,所述第二溶剂、所述第二锂盐和所述第二成膜添加剂的重量份数比为 $0.1\sim 30:40\sim 50:0.1\sim 5$ 。

9. 根据权利要求8所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述第一锂盐和/或第二锂盐包括六氟磷酸锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、二氟磷酸锂中的至少一种。

10. 一种硅基负极的锂离子电池,其特征在于:由上述权利要求1-9中任一项所述的硅基负极的锂离子电池的制备方法制得。

一种硅基负极的锂离子电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种硅基负极的锂离子电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有较高能量密度、循环寿命长、自放电率小、工作温度范围宽、环境友好等优点。目前,锂离子电池已经被广泛应用于便携式3C设备、电动汽车、储能等领域上。而随着人们对于能量密度的要求越来越高,而正负极材料的容量决定着电池的能量密度的上限。其中,负极材料以石墨为主,理论容量372mAh/g,远不能满足对电池高能量密度的需求。

[0003] 硅具有较高的理论比容量(4200mAh/g)、嵌锂平台低($<0.5\text{V vs Li/Li}^+$)、储量丰富等优点,受到了学术和产业界的广泛关注。但是,在充放电过程中硅与 Li^+ 发生的是合金化反应,自身体积发生巨大膨胀($\sim 400\%$),活性材料脱落、负极界面SEI膜破裂再生长,电解液持续分解消耗,导致其循环性能显著下降。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于:针对现有技术的不足,而提供一种硅基负极的锂离子电池的制备方法,能够有效地钝化硅基负极界面,使负极具有更高的机械强度,抑制体积膨胀,提高硅基材料的循环稳定性。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种硅基负极的锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1、将第一电解液注入裸电芯,老化,化成;

[0008] S2、往老化后的裸电芯中加入第二电解液,老化,所述第二电解液包括成膜添加剂,所述第二电解液中锂离子浓度大于第一电解液中锂离子浓度。

[0009] 本发明的一种硅基负极的锂离子电池的制备方法采用二次注液方式,第一次使用高浓度的电解液,高浓度的电解液在低电位下,锂盐的阴离子在负极界面发生还原反应,生成主要以无机锂盐为主的固体界面膜(SEI膜),可以有效钝化硅基负极界面,使负极具有更高的机械强度,能够有效提高硅基材料的循环稳定性;待化成完成后,注入第二电解液,第二电解液将第一电解液的浓度稀释,提高动力学,同时第二电解液具有成膜添加剂,在循环过程中对破裂的SEI膜进行有效的修复,阻止了电解液的持续分解。使用本发明的制备方法得到的以无机盐为主的SEI膜与成膜添加剂具有很好的协同作用,可以有效改善硅基材料的循环稳定性及高温性能,能够有效地钝化硅基负极界面,使负极具有更高的机械强度,抑制体积膨胀。与常规技术相比,以10% SiO_x 体系为负极的电池使用本发明的制备方法后,循环性能有明显改善。本发明有效地降低高温性能产气,高温存储容量保持率明显提升。

[0010] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述第一电解液中锂离子浓度为 $2.5\sim 4\text{mol/L}$,所述第二电解液中锂离子浓度为 $0.5\sim 0.8\text{mol/L}$ 。第一电

液中锂离子浓度为2.5mol/L、3.0mol/L、3.5mol/L、4.0mol/L。第二电解液中锂离子浓度为0.5mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L。

[0011] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述成膜添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙酯中的一种或多种,所述成膜添加剂占第二电解液的重量份数比为0.1~5份。成膜添加剂占第二电解液的重量份数比为0.1份、0.5份、1.0份、1.5份、2.0份、2.5份、3.0份、3.5份、4.0份、4.5份、5.0份。

[0012] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述步骤 S1中老化的温度为50~55℃,老化的时间为48~60h。第一电解液采用高浓度体系,其粘度较大,流动性较差,以及硅基材料自身导电性差,导致电池内阻偏大。因此二次注液需要结合相应的注液后老化工艺及化成工艺,降低极化,才能达到所需性能的要求。优选地,老化的温度为50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃。老化的时间为48h、50h、52h、55h、56h、58h、60h。所述步骤 S2中老化的温度为50~55℃,老化的时间为48~60h。优选地,老化的温度为50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃。老化的时间为48h、50h、52h、55h、56h、58h、60h。

[0013] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述步骤 S1中化成包括第一阶段、第二阶段和第三阶段,所述第一阶段横流充电倍率为0.01C~0.05C,充电时间为30~180min,所述第二阶段横流充电倍率为0.02C~0.05C,充电时间为30~120min,所述第三阶段横流充电倍率为0.2C~0.5C,充电时间为30~120min。所述第一阶段横流充电倍率为0.01C、0.02C、0.03C、0.04C或0.05C,充电时间为30min、50min、80min、100min、120min、140min、160min或180min,所述第二阶段横流充电倍率为0.02C、0.03C、0.04C或0.05C,充电时间为30min、40min、50min、60min、70min、80min、90min、100min、110min或120min,所述第三阶段横流充电倍率为0.2C、0.3C、0.4C或0.5C,充电时间为30min、40min、50min、60min、70min、80min、90min、100min、110min或120min。

[0014] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述第一电解液包括第一溶剂、第一锂盐和添加剂,所述第一溶剂、所述第一锂盐和所述添加剂的重量份数比为0.1~30:40~60:0.1~5。第一锂盐提供高浓度的锂离子,在化成过程中形成无机锂盐为主的固体界面膜(SEI膜),可以有效钝化硅基负极界面,具有更高的机械强度,能够有效提高硅基材料的循环稳定性;添加剂有助于锂离子的成膜,有利于提成稳定性。

[0015] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述添加剂包括碳酸亚乙酯、硫酸乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯中的至少一种。

[0016] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述第二电解液包括第二溶剂、第二锂盐和成膜添加剂,所述第二溶剂、所述第二锂盐和所述第二成膜添加剂的重量份数比为0.1~30:40~50:0.1~5。第二锂盐的浓度比第一锂盐的浓度低,第二锂盐的加入能够稀释电解液,提高动力学性能,成膜添加剂能够在循环过程中对破裂的SEI膜进行有效的修复,阻止了电解液的持续分解。

[0017] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述成膜添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙酯中的至少一种。

[0018] 作为本发明一种硅基负极的锂离子电池的制备方法的一种改进,所述第一锂盐和/或第二锂盐包括六氟磷酸锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、二氟磷酸锂中的至少一种。第一锂盐、第二锂盐均使用有机锂

盐,使电解液具有良好的稳定性。

[0019] 本发明的目的在于:针对现有技术的不足,而提供一种硅基负极的锂离子电池,具有良好的循环稳定性和高温性能。

[0020] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0021] 一种硅基负极的锂离子电池,由上述硅基负极的锂离子电池的制备方法制得。

[0022] 相对于现有技术,本发明的有益效果在于:本发明的一种硅基负极的锂离子电池的制备方法,能够有效地钝化硅基负极界面,使负极具有更高的机械强度,抑制体积膨胀,提高硅基材料的循环稳定性。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施方式,对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式并不限于此。

[0024] 实施例1

[0025] (1) 正极片的制备

[0026] 将NCM811正极活性物质、导电剂超导碳和碳管、粘结剂聚偏氟乙烯按质量比96:2.0:0.5:1.5混合均匀制成正极浆料,将正极浆料涂布在集流体铜箔的一表面上,在85℃下烘干收卷后,再在铜箔另一面按上述方法进行正极浆料涂布和干燥,然后将制备出的铜箔双面涂有正极活性物质层的极片进行冷压处理;进行切边、裁片、分条,分条后,制成锂离子电池正极片。

[0027] (2) 负极片的制备

[0028] 将硅氧碳负极活性物质与导电剂碳纳米管、增稠剂羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸粘结剂按质量比96.5:1.0:1.0:1.5制成负极浆料,涂布在集流体铜箔上并在85℃下烘干收卷后,再在铜箔另一面按上述方法进行负极浆料涂布和干燥,然后将制备出的铜箔双面涂有负极活性物质层的极片进行冷压处理;进行切边、裁片、分条,分条后制成锂离子电池负极片。

[0029] (3) 隔膜:选取厚度为7μm的聚乙烯多孔薄膜作为隔膜。

[0030] (4) 电解液的制备:

[0031] 将六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解于碳酸二甲酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)混合溶剂中(四者的质量比为3:5:1:2),得到电解液。

[0032] (5) 电池的制备:

[0033] 将上述正极片、隔膜和负极片卷绕成裸电芯,裸电芯容量约为5Ah。隔膜位于相邻的正极片和负极片之间,正极以铜极耳点焊引出,负极以铜极耳点焊引出;然后将电芯置于铝塑包装袋中,烘烤后注入电芯注液量60%的上述第一电解液,注液系数:3g/Ah,第一电解液的锂离子浓度为3.5mol/L,55℃高温老化60h,化成,其中,第一电解液包括以下重量份数的原料:20份第一溶剂、55份第一锂盐以及5份添加剂,所述第一溶剂包括重量份数为20份碳酸乙烯酯(EC)和35份碳酸甲乙酯(EMC),第一锂盐为浓度为3.5mol/L的六氟磷酸锂LiPF₆,添加剂为碳酸亚乙酯(VC);待化成完成后注入电芯注液量40%的第二电解液,进行45℃老化24h,其中,第二电解液包括重量份数为25份第二溶剂、45份第二锂盐以及4份成膜添加剂,所述第二溶剂包括重量份数为15份的碳酸二甲酯(DMC)、25份的碳酸甲乙酯

(EMC)、20份丙酸乙酯(EP)、20份丙酸丙酯(PP),第二锂盐为浓度为0.6mol/L六氟磷酸锂LiPF₆,所述成膜添加剂为氟代碳酸乙烯酯。经封装、化成、分容等工序,最后制成聚合物锂离子电池。

[0034] 其中,第一次化成工艺包括以下步骤:

[0035]	工步	电流	时间	电压
1	搁置		5min	
2	恒流充电	0.02C	60min	3.8V
3	搁置		5min	
4	恒流充电	0.05C	120min	4.0V
5	搁置		5min	
6	恒流充电	0.2C	120min	4.0V
7	搁置		5min	
8	结束			

[0036] 实施例2

[0037] 与实施例1的区别在于:

[0038] 所述第一锂盐中锂离子浓度为3.0mol/L,所述第二锂盐中锂离子浓度为 0.5mol/L。

[0039] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0040] 实施例3

[0041] 与实施例1的区别在于:

[0042] 所述第一锂盐中锂离子浓度为2.5mol/L,所述第二锂盐中锂离子浓度为 0.6mol/L。

[0043] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0044] 实施例4

[0045] 与实施例1的区别在于:

[0046] 所述第一锂盐中锂离子浓度为4.0mol/L,所述第二锂盐中锂离子浓度为 0.8mol/L。

[0047] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0048] 实施例5

[0049] 与实施例1的区别在于:

[0050] 所述步骤S1中老化的温度为50℃,老化的时间为48h。

[0051] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0052] 实施例6

[0053] 与实施例1的区别在于:

[0054] 所述步骤S1中老化的温度为52℃,老化的时间为50h。

[0055] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0056] 实施例7

[0057] 与实施例1的区别在于:

[0058] 所述步骤S1中老化的温度为53℃,老化的时间为53h。

[0059] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0060] 实施例8

[0061] 与实施例1的区别在于:

[0062] 所述步骤S1中老化的温度为54℃,老化的时间为58h。

[0063] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0064] 实施例9

[0065] 与实施例1的区别在于:

[0066] 所述步骤S1中老化的温度为53℃,老化的时间为59h。

[0067] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0068] 对比例1

[0069] 与实施例1的区别在于:

[0070] 采用一次注液的方式,所述电解液包括以下重量份数的原料:60份LiPF₆、30份碳酸乙烯酯(EC)、5份碳酸丙烯酯(PC)、45份碳酸甲乙酯(EMC)、10份碳酸二甲酯(DMC)、2份碳酸亚乙烯酯(VC)、硫酸亚乙酯(DTD)、5份氟代碳酸乙烯酯(FEC)、1份1,3-丙磺酸内酯(PS)、1份LiPO₂F₂。

[0071] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0072] 性能测试:将上述实施例1-9以及对比例1制备出的电池在45℃和60℃下进行充放电容量保持率测试,记录容量保持率下降至80%时的充放电次数,以及将电池放置在60℃温度下储存30天测试容量保持率和产气量,测试结果记录表1。

[0073] 表1

	常温循环	高温循环	60℃存储 30 天 容量保持率	60℃存储 30 天 产气量
实施例 1	910	710	85%	6%
实施例 2	863	684	82%	8%
实施例 3	874	683	83.5%	9%
实施例 4	885	684	82%	8.5%
实施例 5	867	691	83%	8%
实施例 6	879	698	82%	9.4%
实施例 7	872	697	82%	9.5%
实施例 8	876	685	83.4%	8.5%
实施例 9	883	683	82.6%	8.4%
对比例 1	620	320	65%	20%

[0074]

[0075] 由上述表1可以得出,本发明的硅基负极的锂离子电池的制备方法制备出的电池相对于现有技术具有更好的常温和高温循环稳定性、高温性能产气明显降低,高温存储容量保持率明显提升。由实施例1-4对比得出,当设置第一电解液的锂离子浓度为3.5mol/L,第二电解液的锂离子浓度为0.6mol/L时,制备出的电池具有更好的高温循环稳定性和较低的高温产生量。由实施例1、5-9对比得出,当设置第一电解液包括重量份数为20份第一溶剂、55份第一锂盐以及5份添加剂,第二电解液包括重量份数为25份第二溶剂、45份第二锂

盐以及4份成膜添加剂,以及步骤S1中老化的温度为55℃,老化的时间为60h 时,制备出的电池具有更好的SEI膜,具有更好的循环性能,以及较低的高温产生量。

[0076] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还能够对上述实施方式变更和修改。因此,本发明并不局限于上述的具体实施方式,凡是本领域技术人员在本发明的基础上所作出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。