



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105895921 B

(45)授权公告日 2018.09.04

(21)申请号 201610309467.3

H01M 4/66(2006.01)

(22)申请日 2016.05.11

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105895921 A

CN 103956499 A,2014.07.30,

CN 1186349 A,1998.07.01,

US 2007/0231700 A1,2007.10.04,

(43)申请公布日 2016.08.24

CN 103131267 A,2013.06.05,

CN 104051734 A,2014.09.17,

(73)专利权人 中国东方电气集团有限公司

地址 610036 四川省成都市金牛区蜀汉路
333号

审查员 王云军

(72)发明人 廖小东 王璿

(74)专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 张吉

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/64(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种锂离子电池用的集流体的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池用的集流体的制备方法,包括在导电聚合物-多金属氧酸锂盐的复合材料中加入粘接剂,成为集流体印刷复合物,将所述集流体印刷复合物在溶剂中搅拌均匀为浆料,经凹版印刷机将所述浆料印刷于铝箔上,制成正极集流体,本发明在充放电过程中,锂离子在导电聚合物中传输的同时还可以在多金属氧酸锂盐的三维骨架中传导,提高了锂离子传输特性,又通过导电聚合物提高了电子的传输特性,满足了复合材料对锂离子传输和电子传输的双重要求。

1. 一种锂离子电池用的集流体的制备方法,其特征在于:在导电聚合物—多金属氧酸锂盐的复合材料中加入粘接剂,成为集流体印刷复合物,将所述集流体印刷复合物在溶剂中搅拌均匀为浆料,经凹版印刷机将所述浆料印刷于铝箔上,制成正极集流体;

所述复合材料的合成方法为:

(1) 按摩尔比1:4的比例分取多金属氧酸锂盐与苯胺单体,将多金属氧酸锂盐与导电聚合物配制成水溶液;

(2) 将多金属氧酸锂盐溶液逐滴加入导电聚合物单体溶液中,在室温下反应1-24小时,然后用蒸馏水和酒精反复洗涤沉淀物,直到滤液无色为止,将沉淀物置于40-200℃真空干燥箱中干燥2-10小时,得到复合材料;

(3) 把复合材料与粘接剂按19:1的质量比混合成集流体印刷复合物,将集流体印刷复合物在溶剂N-甲基吡咯烷酮中经10-12小时搅拌均匀成所述的集流体印刷复合物。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池用的集流体的制备方法,其特征在于:所述的导电聚合物为聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩中的一种或者多种的混合物。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池用的集流体的制备方法,其特征在于:所述的多金属氧酸锂盐包括 $\text{Li}_3\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Li}_4\text{XY}_{12}\text{O}_{40}$ 中的一种或者多种的混合物;X指P、Si两种元素中任意一种;Y指Mo、W两种元素中任意一种。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池用的集流体的制备方法,其特征在于:所述的铝箔的厚度为12微米。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池用的集流体的制备方法,其特征在于:所述的粘接剂为聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯。

一种锂离子电池用的集流体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种锂离子电池用的集流体的制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球石油资源的严重不足,环境污染问题日益加重,对大规模清洁能源的需求越来越大,但太阳能,风能等清洁能源在时间、空间上分布不均匀,必须利用大规模储能系统来保障电网的稳定性和电力供应的连续性。锂电池作为一种有效的能量转换和能量存储设备,自发明以来一直倍受到关注,其工作电压高、能量密度大、比能量高、比功率大、放电平稳、无记忆效应等特点广泛应用于各种电子产品。虽然锂电池在3C产品中取得了很大成功,但其在动力应用和储能领域仍处于起步阶段,制约其发展的关键因素是复合材料,目前主要应用于动力和储能领域的正极材料是磷酸铁锂,磷酸铁锂相比于其它正极材料有热稳定性和安全性的优势,但由于其内部晶格限制,导电性较差,无法满足大电流充放电的需求。目前市场上的主流技术是将在铝箔上凹版印刷一层传统的碳材料,用来弥补磷酸铁锂自身导电性的不足,传统碳材料的凹版印刷方法能对其导电性有一定程度的提升,但传统的碳材料的锂离子电池集流体的凹版印刷方法,只能针对电子传输的要求进行提升。

[0003] 中国专利号为201510116174.9于2015.8.5公开了一种锂离子电池的制备方法,首先采用凹版印刷技术在网状铜箔/铝箔集流体表面涂覆一层复合纳米导电液,干燥完毕后再在其表面涂覆正负极浆料,之后采用冷热压辊压技术对极片进行辊压,之后再采用激光切片技术对其极片进行分切,并最后制备出锂离子电池。上述专利所采用的方法与锂电池界的主流凹版印刷方法类似,均是在集流体上涂敷一层导电物质,以提高电导率,此种方法可以用来弥补正极活性物自身导电性的不足,对其导电性有一定程度的提升,但只能提高电子的传输速度,无法提高锂电池内部锂离子的传输速度,对降低电池内阻和极化所起的作用有限。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术的缺陷,本发明提供了一种锂离子电池用的集流体的制备方法,该方法制备的正极集流体,在充放电过程中锂离子在导电聚合物中传输的同时还可以在多金属氧酸锂盐的三维骨架中传导,提高了锂离子传输特性,又通过导电聚合物提高了电子的传输特性,满足了复合材料对锂离子传输和电子传输的双重要求。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种锂离子电池用的集流体的制备方法,其特征在于:在导电聚合物-多金属氧酸锂盐的复合材料中加入粘接剂,成为集流体印刷复合物,将所述集流体印刷复合物在溶剂中搅拌均匀为浆料,经凹版印刷机将所述浆料印刷于铝箔上,制成正极集流体。

[0007] 所述浆料的合成方法为:

[0008] (1) 按摩尔比1:4的比例分取多金属氧酸锂盐与苯胺单体,将多金属氧酸锂盐与导

电聚合物配制成水溶液；

[0009] (2) 将多金属氧酸锂盐溶液逐滴加入导电聚合物单体溶液中,在室温下反应1-24小时,然后用蒸馏水和酒精反复洗涤沉淀物,直到滤液无色为止,将沉淀物置于40-200℃真空干燥箱中干燥2-10小时,得到复合材料;

[0010] (3) 把复合材料与粘接剂按19:1的质量比混合成集流体印刷复合物,将集流体印刷复合物在溶剂N-甲基吡咯烷酮中经10-12小时搅拌均匀成所述的集流体印刷复合物。

[0011] 所述的导电聚合物为聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩中的一种或者多种的混合物。

[0012] 所述的多金属氧酸锂盐包括 $Li_3XY_{12}O_{40}$, $Li_4XY_{12}O_{40}$ 中的一种或者多种的混合物;X指P、Si两种元素中任意一种;Y指Mo、W两种元素中任意一种。

[0013] 所述的铝箔的厚度为12微米。

[0014] 所述的粘接剂为聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯。

[0015] 本发明具有以下优点:

[0016] 1、本发明在导电聚合物—多金属氧酸锂盐的复合材料中加入粘接剂,成为集流体印刷复合物,将所述集流体印刷复合物在溶剂中搅拌均匀为浆料,经凹版印刷机将所述浆料印刷于铝箔上,制成正极集流体。传统的碳材料的锂离子电池集流体的凹版印刷方法,只能针对电子传输的要求进行提升。本专利所陈述的凹版印刷材料,在充放电过程中,锂离子在导电聚合物中传输的同时还可以在多金属氧酸锂盐的三维骨架中传导,提高了锂离子传输特性,又通过导电聚合物提高了电子的传输特性,满足了复合材料对锂离子传输和电子传输的双重要求。

[0017] 2、本发明采用该比例可以使多金属氧酸锂盐和苯胺反应充分完全,并使两者均匀分布,采用逐滴加入的方法可以保证多金属氧酸锂盐反应充分,将反应时间设置为1-24小时确保两者反应完全,40-200℃的真空干燥温度确保复合材料中的水分充分去掉。

[0018] 3、本发明的导电聚合物为聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩中的一种或者多种的混合物此三种聚合物单体为常用的导电聚合物单体,成本低,资源足。

[0019] 4、本发明的多金属氧酸锂盐包括 $Li_3XY_{12}O_{40}$, $Li_4XY_{12}O_{40}$ 中的一种或者多种的混合物;X指P、Si两种元素中任意一种;Y指Mo、W两种元素中任意一种,多金属氧酸盐系列结构最稳定,资源足,生产成本低。

具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] 按1:4的摩尔比例分取 $Li_3PMo_{12}O_{40}$ 多金属氧酸锂盐和聚苯胺单体,分别配制多金属氧酸锂盐溶液和聚苯胺溶液,将配好的多金属氧酸锂盐 $Li_3PMo_{12}O_{40}$ 溶液缓缓逐滴加入聚苯胺溶液中,在室温下反应1-24小时,然后用蒸馏水和酒精反复洗涤沉淀物,直到滤液无色为止,将沉淀物置于40-200℃真空干燥箱中干燥2-10小时,得到复合材料。

[0022] 再按复合材料:聚偏氟乙烯(PVDF)=19:1的固含质量比例混合成集流体印刷复合物,将集流体印刷复合物在溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中经10-12小时搅拌均匀成浆料,后经凹版印刷机将浆料印刷于厚度12um的铝箔上,干燥后,作为正极集流体。

[0023] 将正极集流体用于电池制备,并进行测试所用电池为:

[0024] 正极材料组成:磷酸铁锂含量91%、导电碳黑含量5%、粘结剂PVDF 4%。将正极材

料按上述比例在NMP溶液中均匀搅拌10-12小时后,形成正极浆料,用涂布机涂敷在先前制备好的正极集流体上,经干燥,冷压后极片厚度139um。

[0025] 负极材料组成:活性物质石墨含量93%、导电碳黑含量3%、粘结剂PVDF4%。将负极材料按上述比例在NMP溶液中均匀搅拌10-12小时后,形成负极浆料,用涂布机涂敷在15um厚度铜箔集流体上,经干燥,冷压后极片厚度100um。

[0026] 隔膜为PP/PE/PP三层隔膜,电池设计容量20Ah。

[0027] 检测方法:

[0028] 将所制备电池满充电,用交流内阻测试仪检测电池的内阻。

[0029] 实施例2

[0030] 按1:3的摩尔比例分取磷钨酸锂 $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 多金属氧酸锂盐和聚吡咯单体,别配制多金属氧酸锂盐溶液和聚吡咯溶液,将配好的多金属氧酸锂盐 $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液缓缓逐滴加入聚吡咯溶液中,在室温下反应6-8小时,然后用蒸馏水和酒精反复洗涤沉淀物,直到滤液无色为止,将沉淀物置于80℃真空干燥箱中干燥6小时,得到复合材料。

[0031] 再按复合材料:聚四氟乙烯=19:1的固含质量比例混合成集流体印刷复合物,将集流体印刷复合物在溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中经11小时搅拌均匀成浆料,后经凹版印刷机将浆料印刷于厚度12um的铝箔上,干燥后,作为正极集流体。

[0032] 将正极集流体用于电池制备以及检测方法同实施例1。

[0033] 实施例3

[0034] 按3:7的摩尔比例分取硅钨酸锂 $\text{Li}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 多金属氧酸锂盐和聚吡咯单体,别配制多金属氧酸锂盐溶液和聚吡咯溶液,将配好的多金属氧酸锂盐 $\text{Li}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液缓缓逐滴加入聚吡咯溶液中,在室温下反应10小时,然后用蒸馏水和酒精反复洗涤沉淀物,直到滤液无色为止,将沉淀物置于40℃真空干燥箱中干燥10小时,得到复合材料。

[0035] 再按复合材料:聚四氟乙烯=19:1的固含质量比例混合成集流体印刷复合物,将集流体印刷复合物在溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中经10小时搅拌均匀成浆料,后经凹版印刷机将浆料印刷于厚度12um的铝箔上,干燥后,作为正极集流体。

[0036] 将正极集流体用于电池制备以及检测方法同实施例1。

[0037] 实施例4

[0038] 按1:3的摩尔比例分取 $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 多金属氧酸锂盐和聚吡咯单体,别配制多金属氧酸锂盐溶液和聚吡咯溶液,将配好的多金属氧酸锂盐 $\text{Li}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液缓缓逐滴加入聚吡咯溶液中,在室温下反应24小时,然后用蒸馏水和酒精反复洗涤沉淀物,直到滤液无色为止,将沉淀物置于200℃真空干燥箱中干燥6小时,得到复合材料。

[0039] 再按复合材料:聚四氟乙烯=19:1的固含质量比例混合成集流体印刷复合物,将集流体印刷复合物在溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中经12小时搅拌均匀成浆料,后经凹版印刷机将浆料印刷于厚度12um的铝箔上,干燥后,作为正极集流体。

[0040] 将正极集流体用于电池制备以及检测方法同实施例1。

[0041] 实施例5

[0042] 按3.5:6.5的摩尔比例分取 $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 多金属氧酸锂盐和聚苯胺单体,别配制多金属氧酸锂盐溶液和聚苯胺溶液,将配好的多金属氧酸锂盐 $\text{Li}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液缓缓逐滴加入聚苯胺溶液中,在室温下反应12小时,然后用蒸馏水和酒精反复洗涤沉淀物,直到滤液无色为

止,将沉淀物置于100℃真空干燥箱中干燥8小时,得到复合材料。

[0043] 再按复合材料:聚四氟乙烯=19:1的固含质量比例混合成集流体印刷复合物,将集流体印刷复合物在溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中经12小时搅拌均匀成浆料,后经凹版印刷机将浆料印刷于厚度12um的铝箔上,干燥后,作为正极集流体。

[0044] 将正极集流体用于电池制备以及检测方法同实施例1。

[0045] 对比例1

[0046] 电池制作流程及测试方法同实施例1,只是采用碳材料作为凹版印刷材料,碳材料:聚偏氟乙烯(PVDF)=19:1的固含量比例,在溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中经12小时搅拌均匀,后经凹版印刷机将浆料印刷于12um的铝箔上,干燥后,作为正极集流体。

[0047] 对比例2

[0048] 电池制作流程同实施例1,只是采用H₂O₂作氧化剂氧化聚合单体形成电极材料。本例中聚合物单体为吡咯,H₂O₂与吡咯的摩尔比例为4.5:5.5,在室温下反应7-10小时得到电极材料。电池制作步骤同实施例1

[0049] 将所得电池做交流内阻测试,结果详见表:

[0050]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比例1	对比例2
内阻(毫欧)	1.32	1.29	1.41	1.57	1.34	2.40	1.93

[0051] 从上表中可以看出采用复合材料的印刷集流体所制备的电池,其内阻和极化小于采用传统碳材料印刷的集流体电池,更小于未采用印刷的集流体的电池,所以采用本发明的正极集流体制成的对降低电池内阻和极化有显著效果。